

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Clair NOËL

Ingénieur-Chimiste,

Ancien Elève de l'Ecole de Chimie industrielle
de Lyon.

1^{re} THÈSE. — ACTION DE LA VAPEUR D'EAU SUR DES MÉLANGES DE
CARBONE ET D'OXYDES MÉTALLIQUES DIVERS, EN VUE
DE L'OBTENTION DE GAZ INDUSTRIELS D'ÉCLAIRAGE ET
DE CHAUFFAGE.

2^e THÈSE. PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le décembre 1912, devant la Commission d'examen

MM. Léo VIGNON . .	Président
F. COUTURIER	Examinateurs.
L. MEUNIER .	

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1912



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546718_0003

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Clair NOËL

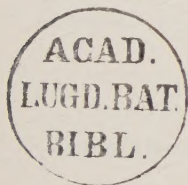
Ingénieur-Chimiste,

Ancien Elève de l'Ecole de Chimie industrielle
de Lyon.

1^{re} THÈSE. — ACTION DE LA VAPEUR D'EAU SUR DES MÉLANGES DE
CARBONE ET D'OXYDES MÉTALLIQUES DIVERS, EN VUE
DE L'OBTENTION DE GAZ INDUSTRIELS D'ÉCLAIRAGE ET
DE CHAUFFAGE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu le décembre 1912, devant la Commission d'examen



MM. LÉO VIGNON . . . *Président*
F. COUTURIER *Examinateurs.*
L. MEUNIER .

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1912

UNIVERSITÉ DE LYON. — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *, I. ☉.

Correspondant de l'Institut.

Assesseur

M. VIGNON, *, I. ☉.

Professeur honoraire

M. VESSIOT, I. ☉.

Professeurs

MM. X...	Astronomie approfondie.
BARBIER, O. *, I. ☉.	Chimie générale
GOUY, *, I. ☉.	Physique.
Correspondant de l'Institut.	
GÉRARD, *, I. ☉, ☿.	Botanique.
DUBOIS, *, I. ☉.	Physiologie générale et comparée.
DEPÉRET, *, I. ☉.	Géologie.
Correspondant de l'Institut.	
KÖHLER, *, I. ☉.	Zoologie.
OFFRET, I. ☉.	Minéralogie théorique et appliquée.
VIGNON, *, I. ☉.	Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.
FLAMME, I. ☉.	Mathématiques appliquées.
DULAC, I. ☉.	Mathématiques pures
LE VAVASSEUR, I. ☉.	Calcul différentiel et intégral.

Professeurs adjoints

MM. VAUTIER, I. ☉.	Physique.
RIGOLLOT, I. ☉.	Physique industrielle.
COUTURIER, I. ☿.	Chimie appliquée.
VANEY, I. ☉.	Zoologie.

Professeur adjoint honoraire

M. AUTONNE, *, I. ☿, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées, à Châteauroux.

Chargé de cours

M. MASCART, A. ☉. Astronomie approfondie.

Chargés de cours complémentaires et Maîtres de conférences

MM. RICHE, I. ☉.	Géologie.
COUVREUR, I. ☉.	Physiologie.
RAY, I. ☉.	Botanique.
THOVERT, A. ☉.	Physique.
LOCQUIN, A. ☉.	Chimie générale.
MERLIN, A. ☉.	Astronomie.
MEUNIER, I. ☉.	Technologie des industries chimiques.
CONTE, I. ☉.	Zoologie appliquée et Zootechnie.
BEAUVERIE, I. ☉.	Botanique agricole.
ROMAN, I. ☉.	Géologie et minéralogie agricoles.
CHIFFLOT, I. ☿.	Géographie botanique.
WIERNBERGER, A. ☿.	Mathématiques générales.
MAYET, I. ☿.	Anthropologie.

Secrétaire

M. BAYLE, I. ☉

A MON PÈRE

A MA MÈRE

Témoignage de ma profonde affection.

Avant de pénétrer dans le détail de ces recherches, qu'il me soit permis d'exprimer à mon Maître, M. le Professeur LÉO VIGNON, l'hommage de ma bien vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a constamment porté à ce travail, pour les précieux conseils qu'il m'a donnés au cours de ces essais et pour le bienveillant accueil qu'il m'a réservé.

ACTION DE LA VAPEUR D'EAU

SUR DES MÉLANGES

DE CARBONE ET D'OXYDES MÉTALLIQUES DIVERS

EN VUE DE

l'obtention de Gaz industriels d'éclairage et de chauffage.

CHAPITRE PREMIER

ÉTAT ACTUEL DES RECHERCHES

I. — ACTION DE LA VAPEUR D'EAU SUR LE CARBONE. ORIGINES DU GAZ A L'EAU

L'invention du gaz à l'eau est due au physicien florentin FÉLIX FONTANA. Ce dernier, au cours d'une expérience faite en 1780, observa qu'en faisant passer un jet de vapeur d'eau à travers une colonne de charbon portée à l'incandescence, il se produisait un gaz inflammable.

Deux années plus tard, après les travaux de CAVENDISH sur la composition de l'eau, le gaz fut reconnu comme étant composé d'hydrogène et d'oxyde de carbone et fut appelé « gaz à l'eau ».

La réaction de décomposition de l'eau par le charbon fut également étudiée par LAVOISIER et MEUSNIER en même temps qu'ils effectuaient leurs recherches sur la synthèse de l'eau. Puis, en 1802, deux physiciens français,

CLÉMENT et Désormes signalèrent, dans leur remarquable ouvrage sur la chaleur spécifique des gaz¹, l'action de la vapeur d'eau sur le charbon incandescent et firent connaître, pour la première fois, la composition du gaz recueilli, soit :

Hydrogène.	56,22 o/o
Oxyde de carbone	28,96 o/o
Acide carbonique	14,63 o/o
Méthane	0,19 o/o

En 1816, de nombreux essais faits en France par GINGEMBRE permirent à ce dernier d'établir la réaction d'obtention du gaz d'eau :



Mais en 1838, alors que l'action de la vapeur d'eau sur le carbone, à températures élevées, semblait bien connue, LONGCHAMP, d'après ses recherches personnelles, devenait un violent destructeur des théories jusqu'alors émises.

« Les chimistes admettent, dit LONGCHAMP², que lorsque la vapeur d'eau passe sur des charbons incandescents, elle se décompose et donne naissance à de nouveaux gaz. On a même fondé récemment sur ce fait un procédé de fabrication de gaz d'éclairage. Des considérations particulières me portaient à embrasser une opinion contraire à celle des chimistes et je me suis convaincu, par mes expériences, que mes soupçons étaient fondés.

« Le poids du charbon utilisé dans une de mes opérations était de 762 grammes. L'eau introduite avait un écoule-

¹ Clément et Désormes. *Chaleur spécifique des gaz*, 1802 (Paris, Dijon).

² Longchamp, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 5 fév. 1838, t. VI, p. 178.

ment constant, son poids était de 3 kg. 500. L'essai a duré quatre heures quarante minutes. Il y a eu moins de 34 litres de gaz produits et seulement 62 gr. 5 de charbon avaient disparu.

« Les 700 grammes restants ont été réunis dans un tuyau de fonte et dans l'espace de soixante-quatre heures quarante minutes on a fait passer sur le charbon porté au rouge blanc 5 kilogrammes d'eau, qui se sont écoulés d'une manière uniforme. Le volume gazeux produit n'était pas tout à fait de 60 litres, et le poids de charbon restant était encore de 600 grammes. Le gaz produit, qui était en quantité suffisamment petite si l'on a égard au poids du charbon et de l'eau employés, ainsi qu'à la durée des opérations, n'a pas été essayé, car l'air qui était dans mon appareil et dont le contenu était de plus de 150 litres était en trop grande quantité par rapport au gaz obtenu, et en second lieu parce que le charbon renferme toujours des corps gazeux.

« Enfin, on conçoit que la vapeur d'eau sur la fonte partiellement chauffée est capable d'oxyder la surface du tuyau ; ce qui donne naissance à de l'hydrogène. Puis, le charbon réduit à ses points de contact l'oxyde métallique formé et donne naissance à de l'oxyde de carbone. Une réaction identique se poursuit, durant toute l'expérience, produisant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. La durée totale de l'opération a été de onze heures vingt minutes.

« Si l'on veut bien discuter, avec soin, les causes, on reconnaîtra que la petite quantité de gaz obtenue, ne provenait aucunement de l'action de l'eau sur le charbon incandescent et que, par conséquent, le charbon ne décompose pas l'eau, ainsi que nous le trouvons mentionné dans tous les traités de chimie. »

LONGCHAMP s'était créé, par ses théories, un grand nom-

bre d'adversaires à la tête desquels se trouvaient GAY-LUSSAC et SELIGUE qui, depuis quelques années, s'occupaient eux aussi du nouveau gaz. Une vive lutte s'engagea à l'Académie des Sciences. Plusieurs séances furent consacrées à cette importante question¹. La victoire fut remportée par les adversaires de LONGCHAMP et l'ancienne théorie de la décomposition de la vapeur d'eau par le carbone à températures élevées conserva son exactitude.

« LONGCHAMP, dit SELIGUE, aurait dû, d'après la capacité du tube en fonte rempli de charbon, ne faire passer que 60 grammes de vapeur d'eau à l'heure, au lieu de 750 grammes, il aurait employé 440 grammes de charbon et aurait obtenu 14 mètres cubes de gaz et pas un seul atome de fer n'aurait été attaqué.

« M. LONGCHAMP employait une trop grande quantité d'eau par rapport au charbon utilisé et aux dimensions du tube, car les charbons étaient refroidis par la vapeur d'eau, bien que le tube fût maintenu au rouge. Les charbons n'étaient plus incandescents; il n'est pas étonnant que dans cette circonstance la fonte de fer soit attaquée.

« Dans mes procédés, mes appareils ne subissent aucune perte de poids même après six mois de production continue. »

BUNSEN, en 1853, examina également le gaz provenant de la décomposition de l'eau par les charbons ardents².

Ce fut le premier qui constata que, dans l'action de l'oxygène sur le carbone à hautes températures (aux environs de 1.000 degrés), l'oxygène donnait surtout de l'oxyde de carbone et que l'anhydride carbonique n'était repré-

¹ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 5 fév. 1838, t. VI, p. 178; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 12 fév. 1838, t. VI, p. 207.

² *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 2^e série, t. IX, p. 37; *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXVIII, p. 356-357.

senté que par un faible pourcentage; dans l'action de la vapeur d'eau sur le carbone on obtenait un mélange gazeux riche en hydrogène, contenant un pourcentage assez élevé d'oxyde de carbone et peu d'acide carbonique.

« Dans l'obtention du gaz à l'eau, dit BUNSEN, l'oxydation est loin d'exiger l'oxydation totale du carbone. Celle-là s'arrête lorsqu'il y a 1 volume d'acide carbonique pour 2 volumes d'oxyde de carbone et 4 volumes d'hydrogène.

« L'analyse donnait :

Expérience				Théorie			
Hydrogène	. . .	56,52	. . .	4 volumes	. . .	57,14	
Oxyde de carbone	. . .	28,71	. . .	2 —	. . .	28,57	
Anhydride carbonique	. . .	14,17	. . .	1 —	. . .	14,29	

Faisant suite au travail de BUNSEN, LANGLOIS a examiné de plus près encore l'action de l'eau sur le carbone.

« Dans l'obtention du nouveau gaz, dit LANGLOIS¹, les pourcentages en acide carbonique et oxyde de carbone sont susceptibles de beaucoup varier.

« L'abondante formation du premier de ces corps paraît bien restreinte; ce pourcentage dépend surtout de la haute température à laquelle on opère.

« C'est ainsi qu'une première série d'analyses avait donné :

	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
Hydrogène . .	59,11	58,64	60,55	60,48	60,18	60,37	59,86
Oxyde de carbone	21,89	26,07	20	20,83	21,42	19,31	20,76
Acide carbonique	19	15,29	19,45	18,69	18,40	20,32	19,38

à températures plus élevées.

¹ Langlois, *Annales de Chimie et de Physique*, t. II, 3^e série, 1857, p. 322-328.

ANALYSE I

Hydrogène	52,64
Oxyde de carbone	41,36
Acide carbonique	6
Ancienne méthode analytique. Dosage de l'oxyde de carbone au chlorure de cuivre ammoniacal.	

ANALYSE II

Hydrogène	49,62
Oxyde de carbone	42,21
Acide carbonique	6
Méthane	2,17
Nouvelle méthode analytique. Dosage par explosion.	

LANGLOIS remarqua également que le carbone, à quelque état et en quelque quantité qu'il soit, n'avait pas une influence bien appréciable sur la composition gazeuse finale.

Pour cela, il fit passer un courant de vapeur d'eau sur un seul fragment de carbone calciné, dont les dimensions, sur toutes les faces, ne dépassaient pas 2 centimètres. Le gaz recueilli avait la composition :

Hydrogène	54,25
Oxyde de carbone	35,87
Acide carbonique	8,64
Méthane	1,74

Les précieuses recherches de LANGLOIS étaient complétées par une étude sur les propriétés toxiques du gaz à l'eau et par l'action de ce gaz sur différents animaux.

C'est LANGLOIS et FÉLIX LEBLANC¹ qui ont constaté les premiers les effets pernicioeux de l'oxyde de carbone. Les

¹ Felix Leblanc, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. V, p. 239.

auteurs ont réellement séparé les effets physiologiques bien différents de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

De nombreuses expériences faites par eux ont démontré que seul l'oxyde de carbone était l'élément dangereux du gaz à l'eau; que l'hydrogène, l'acide carbonique, le méthane essayés dans les proportions avec lesquelles ils se trouvent contenus dans le gaz, n'ont aucune action sur les êtres animés avec lesquels ils ont expérimenté¹.

Pendant que de nombreuses recherches scientifiques cherchaient à établir une fabrication constante du nouveau gaz et échafaudaient une théorie, d'importants travaux industriels mettaient en application les découvertes faites dans les laboratoires.

II. — ORIGINE DE LA FABRICATION INDUSTRIELLE DU GAZ A L'EAU. — APPAREILS UTILISÉS. APPLICATIONS DU GAZ A L'ÉCLAIRAGE PAR L'INCANDESCENCE

Lorsque GINGEMBRE, en 1816, eut constaté que le nouveau gaz provenait seulement de l'action du carbone contenu dans la houille sur la vapeur d'eau, les chimistes expérimentèrent non plus seulement avec la houille, comme ils l'avaient fait jusqu'à cette époque, mais avec de nombreuses substances riches en carbone, notamment le coke. Ils obtinrent, avec ces deux corps, les mêmes résultats qu'avec le charbon.

La réaction qui, jusqu'à cette époque, était restée dans le domaine du laboratoire, parut intéressante pour l'industrie gazière.

¹ Langlois, Nouvel Examen d'un gaz provenant de la décomposition de l'eau par le charbon incandescent (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. II, p. 322-328).

Par distillation de la houille on obtenait seulement 25 à 30 mètres cubes de gaz par 100 kilogrammes de charbon. On utilisait ainsi 16 pour 100 environ du carbone initial et seulement une faible quantité de la puissance calorifique totale de la houille primitive.

Le coke, jusqu'alors inutilisé, trouvait un emploi avantageux dans la préparation du nouveau gaz.

Nous allons succinctement examiner les plus importants travaux effectués en vue des applications du nouveau gaz.

L'action de la vapeur d'eau sur le carbone fut mise en pratique, pour la première fois, par VERE et CRANE, lesquels prirent le premier brevet sur l'application, comme combustible, du gaz ainsi produit¹.

Leur patente anglaise revendique la préparation continue d'un gaz combustible par l'action d'un courant d'eau ou de vapeur d'eau sur du charbon, du goudron, de l'huile ou d'autres matériaux végétaux ou animaux placés dans une cornue incandescente.

En 1824, IBBETSON² prit un brevet pour la fabrication d'un gaz éclairant qu'il obtenait en ajoutant du goudron ou de l'huile au mélange incandescent de charbon et de vapeur d'eau.

C'est à JOBARD de Bruxelles³ que revient la découverte du premier appareil réalisant une double opération : la préparation et la carburation du gaz à l'eau. JOBARD revendit tous ses droits, y compris son titre d'inventeur, à SELIGUE qui s'occupait, depuis de nombreuses années déjà, de la distillation des schistes d'Autun. SELIGUE obtint même un

¹ Wurtz, *Dictionnaire de Chimie appliquée*, 2^e supplément, t. IV, p. 586.

² Wurtz, *loc. cit.*

³ Wurtz, *loc. cit.*

prix de la Société d'Encouragement ainsi qu'une médaille pour cette découverte.

Mais, l'année suivante, une Commission composée de THÉNARD, GAY-LUSSAC, BRONGNIARD, D'ARCET, DUMAS, PAYEN, etc..., rétablit la vérité et rendit justice à JOBARD en le déclarant l'inventeur de l'appareil Selligie.

En 1834, quelques essais à résultats infructueux¹ ont été effectués par LEPRINCE en vue de l'éclairage à l'aide du gaz à l'eau de la ville de Liège.

En 1838, EBELMEN étudiait la production du gaz à l'eau au point de vue de ses applications calorifiques.

GIFFARD, en 1846, qui avait auparavant étudié la flamme peu éclairante du gaz à l'eau, créait l'éclairage par l'incandescence. Pour cela, il portait à l'ignition un petit panier de platine placé dans la partie la plus chaude de la flamme du gaz.

Il fut également l'inventeur des appareils cubilots et gazo-gènes : appareils qui furent utilisés régulièrement à Narbonne, de 1854-1856 jusqu'en 1865, ainsi que dans les ateliers Christoffe à Passy².

Les cornues en fonte, dans lesquelles GIFFARD opérait, se détruisaient rapidement³, étant soumises à une double cause d'altération : l'action du feu d'une part, l'action oxydante de l'air ou de l'oxygène de la vapeur d'eau décomposée de l'autre. Malgré l'affinité de l'oxygène pour le carbone, une influence destructive s'exerçait néanmoins sur la fonte chauffée au rouge.

C'est un ingénieur anglais, KIRKHAM⁴, puis, plus tard,

¹ Wurtz, *Dictionnaire de Chimie appliquée*, 2^e supplément, t. IV, p. 586.

² Jacquelin, *Comptes rendus de la Société d'Encouragement*; installation de l'usine de dorures et argenterie à Passy.

³ Wurtz, *loc. cit.*

⁴ *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. II, p. 323.

M. GABY-CAZALAT, qui proposèrent d'employer une sorte de cubilot en tôle, garnie intérieurement d'une chemise en briques réfractaires.

SAINTÉ-CLAIRE-DEVILLE et DEBRAY¹, en 1861, au sujet de recherches métallurgiques, utilisent un gaz riche en oxyde de carbone et en hydrogène, obtenu par l'action de la vapeur d'eau sur le coke incandescent. Ils arrivent à un prix de revient minime pour l'époque (15 centimes le mètre cube). Ce sont eux qui, les premiers, ont utilisé ce gaz dans le chalumeau.

Le gaz à l'eau rend d'importants services depuis cette époque, mais il n'a pu lutter victorieusement en Europe contre le gaz de houille, pour des raisons d'ordre physiologique que nous exposerons plus loin.

Par contre, en Amérique, il est d'un usage courant, grâce aux puissantes mines d'anthracite qui servent de matières premières et surtout grâce aux ingénieurs, tels que les TESSIÉ DU MOTAY (1870), les LOWE (1875), qui, par leurs appareils, ont permis à la plupart des grandes villes d'employer en quantités énormes le gaz d'eau carburé, concurremment avec le gaz d'éclairage, pour le plus grand malheur de l'hygiène.

C'est ainsi que, dès 1874, New-York acceptait le procédé de TESSIÉ DU MOTAY. Une année plus tard, le succès du nouveau gaz s'affirmait, lorsque M. LOWE réalisait l'éclairage de Phoenixville, en Pensylvanie, par le gaz à l'eau carburé².

Mais, par contre, le gaz à l'eau a été peu employé en Europe.

A partir de 1880, cependant, de nombreux essais d'appli-

¹ *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. LXI, p. 135.

² Naumann et Pistor, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XVIII, p. 1641.

cations ont été faits dans plusieurs usines à gaz de houille et même dans quelques Sociétés privées, notamment en Allemagne, à la « Europäische Wassergass » sous la direction de M. BLASS¹.

La fabrication du gaz à l'eau est si simple qu'on est en droit de s'étonner qu'elle n'ait pas été appliquée plus tôt que celle, plus compliquée, du gaz à houille.

Le motif qui explique le retard apporté dans l'application du gaz à l'eau est qu'on ignora longtemps le moyen pratique de chauffer économiquement le charbon qui servait à la préparation de ce gaz.

C'est FABER-DUFOUR, et presque en même temps F. et M. SIEMENS, qui créèrent les premiers appareils générateurs du gaz d'eau.

Ces appareils producteurs du gaz sont aujourd'hui fort nombreux². Nous ne les décrirons pas, nous dirons seulement qu'ils sont à peu près tous basés sur le même principe et fonctionnent tous à deux phases : phase d'injection de vapeur d'eau, phase d'oxydation.

Certains appareils perfectionnés possèdent de multiples avantages, notamment les appareils de LOWE-HUMPLEYS, GLASCOW et DELLWICH-FLEISCHER, qui profitent des gaz chauds produits pendant la période d'oxydation, ou bien pour gazéifier les carburants du gaz à l'eau, ou bien

¹ Borias et Fréchou, *Traité pratique de la fabrication du gaz*, p. 542, Paris 1908.

² Voir M. Geitel, *Wassergas*; Borias et Fréchou, *Traité pratique de la fabrication du gaz*, p. 545-555; *Journal für Gasbeleuchtung und Wasser-Weisung*, Munich, année 1890, t. XXXIII, p. 435-456; Appareils Sauder's allen Harris, Salesburg's Zermanowskis' Baby; appareils Tessié du Motay; Wilkinson, Hackness, Haulon et Johnson; Edgersons, Marckeszies Egners; A. G. Meeze, Lowe's Prozess; Granger's, Sprunger's Haulon, Leadley's; Flammery's Mac-Kay Grischlow's; Martin, Pratt et Ryans Steenburg's Loonn's; Dellwich-Fleischer, Krammers et Aarts.

comme mode de chauffage dans certains services de l'usine où l'on a besoin de chaleur, etc.

III. — AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DU GAZ À L'EAU.

D'une fabrication simple, utilisant des appareils peu coûteux, d'une main-d'œuvre minime, employant comme matières premières un résidu de distillation de la houille, le gaz à l'eau semble, au premier abord, constituer un composé gazeux très avantageux, pouvant rendre d'importants services pour la production de la force motrice, pour le chauffage, pour l'éclairage par l'incandescence, etc.

Malheureusement, il possède d'importants défauts : il est inéclairant, inodore, et surtout toxique.

Le premier défaut a été aisément corrigé par l'emploi de carburants, huiles diverses, benzol, qui, utilisés dans des appareils spéciaux, donnent au gaz un pouvoir éclairant égal et même supérieur à celui du gaz de houille ¹.

Employé seul, il est inodore, et ne révèle pas sa présence en cas de fuites d'appareils. Ce reproche ne peut plus lui être adressé depuis l'emploi de carburants à odeurs fortes caractéristiques. Certains auteurs ont ajouté au gaz d'eau des composés organiques soufrés fortement odorants², tels que : thioacétones, mercaptans, etc.

Enfin, son plus grave défaut est d'être toxique. C'est pour cela qu'il n'a pas reçu, en Europe, de nombreuses applications.

¹ Le gaz à l'eau peut atteindre un pouvoir éclairant de 19 bougies, alors que celui du gaz de houille est seulement de 16 bougies.

² E. Schudder et H.-G. Colmann, *Journal of the Society of chemical Industry*, Londres.

LEBLANC fut le premier¹ qui parla, dans un rapport très détaillé, de la grande toxicité du gaz à l'eau. Après lecture du rapport au Conseil municipal de Paris, en 1850, ce Conseil déplora l'emploi d'un pareil gaz.

LANGLOIS² expérimenta l'action physiologique du nouveau gaz sur les êtres animés. Il constata que l'hydrogène, l'acide carbonique seuls, à des pourcentages identiques à ceux contenus dans le gaz à l'eau, étaient sans action sur l'organisme.

Un grand nombre de rapports émanants de physiologistes vinrent compléter les études entreprises par LEBLANC ; ils proclamèrent nettement les dangers courus par l'utilisation d'un gaz riche en oxyde de carbone.

Les municipalités françaises, émues par ces différents comptes rendus, interdirent aux industries gazières, la fabrication d'un gaz d'éclairage renfermant plus de 12 pour 100 d'oxyde de carbone. La *municipalité lyonnaise* fut, notamment, une des premières de France à interdire la fabrication du gaz à l'eau et imposa à la Compagnie du gaz de Lyon un pourcentage maximum en oxyde de carbone au gaz de houille produit.

Aussi, si de nombreux travaux scientifiques ont été effectués dans le but d'obtenir un pouvoir éclairant élevé dans le gaz à l'eau et de donner à celui-ci des propriétés odorantes, plus nombreuses encore sont les recherches faites en vue de l'obtention d'un gaz à l'eau non toxique.

¹ Félix Leblanc, *Annales de Chimie et de Physique*, t. V, 3^e série, p. 239.

² Langlois, *Annales de Chimie et de Physique*, 1857, 3^e série, t. LI, p. 322-328.

IV. — PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DE GAZ A L'EAU NON TOXIQUES.

Nous classerons ces procédés en deux catégories, savoir :

a) Ceux dans lesquels on cherche à obtenir un gaz qui, produit par les procédés habituels, est surtout riche en hydrogène et ne contient que la plus petite quantité possible d'oxyde de carbone (la séparation de ces gaz repose sur des principes chimiques ou physiques).

b) Ceux dans lesquels on produit directement des gaz à pouvoirs calorifiques et éclairants élevés, riches en hydrocarbures, formés aux dépens de l'oxyde de carbone initial.

Nous allons examiner succinctement ces différentes méthodes, en citant, pour chacune d'elles, les procédés qui ont fourni les plus intéressantes applications.

A. Procédés d'obtention de gaz pauvres en oxyde de carbone.

a) ELIMINATION DE L'OXYDE DE CARBONE PAR DES PROCÉDÉS CHIMIQUES

Malgré les nombreuses recherches faites en ce sens, les résultats recueillis n'ont résolu que partiellement le problème.

Le gaz obtenu dans ces conditions est toujours très riche en hydrogène, puisque l'oxyde de carbone éliminé du mélange initial n'est pas remplacé par un composé gazeux carboné, mais seulement par l'hydrogène. Le gaz par combustion fournit surtout de l'eau qui se dégage sous forme

de vapeur, avec les gaz de la combustion en donnant lieu à une perte de chaleur considérable.

Avec un tel inconvénient, l'usage d'un pareil mélange gazeux a été restreint à quelques applications industrielles seulement.

Citons brièvement, depuis leur origine, les principaux travaux effectués dans ce genre de recherches.

GIFFARD¹, en 1867, dans le but d'obtenir du gaz hydrogène, préparait du gaz à l'eau à basse température et retenait le gaz carbonique sur la chaux. Les traces d'oxyde de carbone formées n'apparaissaient pas en pourcentages suffisamment élevés, pour donner de la toxicité au gaz ainsi préparé.

L'année suivante, TESSIÉ DU MOTAY et MARÉCHAL² firent breveter un nouveau procédé d'obtention d'un gaz riche en hydrogène.

Les auteurs chauffèrent au rouge un mélange d'hydrates alcalins et alcalino-terreux et de charbon (charbon de bois, coke, anthracite, etc.). Ils produisaient de l'hydrogène et du gaz carbonique duquel ils se débarrassaient en dirigeant le mélange initial sur des carbonates capables de fournir des bicarbonates. L'hydrogène recueilli à la sortie de l'appareil pouvait servir à l'éclairage ou au chauffage.

Guidés par les travaux précédents, MERTZ et WERTH³ amenèrent, sur de la chaux sodée au rouge, un courant d'oxyde de carbone humide.

Puis HÉLOUIS⁴, en 1882, obtenait de l'hydrogène à peu près pur, en faisant agir la vapeur d'eau sur le charbon

¹ Giffard, *Annales du Génie civil*, 1867, p. 537.

² Tessié du Motay et Maréchal, *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, année 1868, t. IX, p. 334, brevets 77932 et 77726.

³ Mertz et Werth, *Deutsche Chemie Gesellschaft*, année 1880, p. 719.

⁴ Hélois, *Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie*, J. Liebig und Kopp. Giessen, t. XV, année 1882, p. 1221.

de bois, porté à une haute température, placé dans une grande cornue. Le mélange gazeux, qui se composait d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, se rendait dans un grand cylindre qui contenait de la pierre à plâtre portée au rouge sombre. L'oxyde de carbone transformait le sulfate en sulfite en même temps qu'il passait à l'état d'acide carbonique. Le gaz renfermait un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique, lequel était par la suite absorbé par des solutions du carbonate de soude.

DEVILLE¹ faisait agir la vapeur d'eau sur le carbone à basse température. Il obtenait le mélange : hydrogène et gaz carbonique; il absorbait l'acide carbonique par la chaux.

HEMSTSCHISE² avait constaté que la vapeur d'eau portée à la température du rouge réagissait sur l'oxyde de carbone en donnant :



Quelques années plus tard, HUMBERT et HENRY, se basant sur la réaction d'HEMSTSCHISE, communiquaient à l'Académie des Sciences un nouveau procédé de fabrication de gaz.

Les auteurs projetaient de la vapeur d'eau surchauffée, en jets très fins, sur du coke à l'état incandescent placé dans une première cornue chauffée au rouge. En présence du carbone, la vapeur d'eau réagissait et donnait le gaz à l'eau. On faisait circuler ce gaz, composé de gaz à l'eau et de vapeur d'eau en excès, dans une deuxième cornue chauffée en rouge, laquelle contenait des corps réfractaires, disposés de façon à faire parcourir un très long chemin aux gaz et à en favoriser l'échauffement et le contact. Des jets de vapeur

¹ Deville, *Handbuch der anorganische Chemie*, Gmelin-Kraut's.

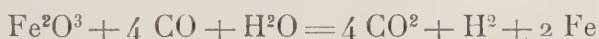
² Hemstschise (*Mondes*).

surchauffée, au point de dissociation, arrivaient à l'abri du charbon dans cette cornue en même temps que l'oxyde de carbone.

Cette vapeur, en présence de ce dernier gaz, se décomposait suivant l'équation représentée ci-dessus. On obtenait ainsi deux volumes d'hydrogène pour la même quantité de gaz réduit, soit pratiquement 3.200 mètres cubes d'hydrogène par tonne de coke d'un prix de revient de 1 centime et demi le mètre cube.

Nous citerons encore la méthode au *carbure de calcium*¹ qui élimine l'oxyde de carbone du mélange initial, en profitant de la facilité de combinaison de ce gaz avec le carbure de calcium dans des conditions déterminées de température et de dessiccation, pour donner naissance à la cyanamide calcique. L'inconvénient de ce procédé est la trop grande quantité de carbure de calcium utilisé par suite du pourcentage élevé de l'oxyde de carbone du gaz à l'eau.

Enfin la méthode à l'*oxyde de fer*² qui est basée sur la propriété réductrice de l'oxyde de carbone :



Le gaz, au contact de l'oxyde de fer et en présence de la vapeur d'eau, se transforme à une température voisine de 500 degrés en anhydride carbonique pendant que le métal de l'oxyde est mis en liberté. Une certaine quantité de gaz hydrogène, provenant de la réduction de la vapeur d'eau, vient s'ajouter à celui qui existait déjà dans le mélange gazeux initial.

¹ Voir M. J. Bay, *Moniteur scientifique du Dr Quesneville*, année 1908, p. 727.

² J. Bay, *loc. cit.*

b) ELIMINATION DE L'OXYDE DE CARBONE
PAR DES PROCÉDÉS PHYSIQUES.

Parmi les nombreuses méthodes existantes, nous citerons les plus importantes, c'est-à-dire :

La *méthode de Mazza* ;

La *méthode par endosmose* ;

La *méthode par distillation*.

La première méthode emploie un crible gazeux (appareil de *Mazza*), qui utilisant la force centrifuge des gaz, permet, suivant la vitesse de rotation infligée à l'appareil, de séparer plus ou moins complètement l'oxyde de carbone des autres gaz contenus dans le gaz à l'eau.

La *méthode par endosmose*¹ est basée sur la viscosité moléculaire des gaz à séparer et sur l'utilisation de leur rapidité de passage plus ou moins grande à travers les orifices étroits. Cette méthode applique en tous points la loi de Graham : « La vitesse d'écoulement des gaz à travers un orifice percé en mince paroi est inversement proportionnelle aux racines carrées de leur densité. »

La *méthode par distillation* consiste dans la rectification des gaz préalablement condensés par l'air liquide. Dans ces conditions, l'hydrogène final renferme seulement des traces d'oxyde de carbone.

La *méthode de Mazza*, les *procédés par endosmose* et par *distillation* sont très délicats, par suite difficilement réalisables dans la pratique, aussi n'ont-ils pas reçu d'importantes applications industrielles.

¹ M. J. Bay, *loc. cit.*

B. **Procédés de préparation de gaz non toxiques
riches en hydrocarbures
à pouvoirs caloriques et éclairants élevés.**

Les premiers chimistes qui ont obtenu un gaz à pouvoirs calorifiques et éclairants élevés, dépourvu d'oxyde de carbone, sont MM. SABATIER et SENDERENS.

Ces savants¹ constatèrent que certains métaux pulvérulents, réduits de leurs oxydes, le nickel notamment, exerçaient, à des températures déterminées, des actions catalytiques puissantes sur certains composés carbonés.

En 1902, ils signalèrent parmi ces actions, l'hydrogénation de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique avec formation de méthane.

M. ELWORTHY, en Angleterre, utilisant les découvertes précédentes, faisait breveter un procédé de fabrication industrielle du méthane².

MM. SABATIER et SENDERENS protestant contre la validité des brevets ELWORTHY, s'efforcèrent, par de nouvelles recherches, de créer de nouveaux modes d'obtention pratique du gaz méthane.

Le *procédé Elworthy*³ utilise la réaction :



L'opération industrielle comprend trois phases :

1° La fabrication du gaz à l'eau par un procédé quelconque ;

¹ Borias et Fréchou, *Traité pratique de la fabrication du gaz* (Paris, 1908), p. 559.

² S. Elworthy, *Obtention d'un gaz riche en hydrogène et en méthane par l'action du gaz d'eau sur le nickel métallique*, 1902, D. R. P., 161.656.

³ Borias et Fréchou (*loc. cit.*).

2° La production de l'hydrogène destiné à être ajouté au gaz d'eau ;

3° La transformation du mélange $\text{CO} + \text{H}$ en méthane.

L'hydrogène qui, au début, était obtenu par l'action de la vapeur d'eau sur l'oxyde de fer Fe^3O^4 , était d'un prix de revient trop élevé ; il a été, par la suite, obtenu d'une manière plus économique. Pour cela on utilise la réaction d'*Hemstschise* qui produit l'hydrogène (avec un prix de revient minime), par l'action de l'oxyde de carbone (dans ce cas on emploie le gaz d'eau) sur la vapeur d'eau aux environs de 1.000 degrés :



Le mélange gazeux, provenant de la réaction, est dirigé sur des lessives alcalines qui retiennent l'anhydride carbonique. L'hydrogène restant est mélangé en quantités convenables avec le gaz d'eau.

En faisant passer le mélange gazeux dans des tubes renfermant le nickel pulvérulent, réduit de son oxyde, on recueille aux environs de 250 degrés un gaz renfermant 36 pour 100 de méthane et 64 pour 100 d'hydrogène.

Le *procédé Elworthy* possède de nombreux inconvénients : la réaction théorique est difficile à réaliser et, pour hydrogéner tout l'oxyde de carbone, il faut ajouter une quantité d'hydrogène double de la quantité théorique. D'autre part, une surveillance minutieuse des appareils est nécessaire, car la réaction ne s'opère que dans des limites de températures assez restreintes.

Le *procédé Sabatier et Senderens* produit le gaz « méthane-hydrogène » plus économiquement et présente de moins grandes difficultés pratiques pour sa réalisation, que le procédé précédent.

En mélangeant, au gaz ordinaire, une quantité convenable de vapeur d'eau et en soumettant le mélange gazeux à l'action catalytique du nickel pulvérulent, la réaction se produit dans des limites de températures plus étendues (avantage sur le *procédé Elworthy*); on obtient un dépôt de carbone pulvérulent que la vapeur d'eau transforme en $\text{CO}^2 + \text{CO} + \text{H}$.

Le mélange de ces différents gaz donne, après son passage sur le nickel, un produit gazeux final constitué par de l'hydrogène, du méthane et de l'acide carbonique. L'oxyde de carbone a disparu, l'acide carbonique est absorbé dans des lessives alcalines. Il reste un mélange renfermant en moyenne 47,5 pour 100 de méthane et 51 pour 100 d'hydrogène, le reste étant constitué par des traces d'impuretés.

Nous citerons encore le *procédé de M. Tully* expérimenté en grand à Truro, en 1905 :

Le gaz à l'eau, mélangé à des vapeurs de goudron, obtenues par distillation dans un gazogène spécial, s'échappe à travers la couche supérieure du combustible dont la température est sans cesse décroissante. Le carbone, résultant de la décomposition des hydrocarbures du goudron, reste dans le générateur.

On obtient par ce procédé un gaz riche en méthane et d'un pouvoir éclairant élevé contenant 10 pour 100 de méthane, une même quantité d'anhydride carbonique, 60 pour 100 d'hydrogène et 20 pour 100 d'oxyde de carbone.

Après les découvertes de MM. SABATIER, SENDERENS et TULLY, un grand nombre de procédés de préparations de gaz, riches en hydrocarbures, basés sur les mêmes principes, prirent naissance. Ils firent l'objet de nombreux brevets entre lesquels il est difficile par la simple lecture

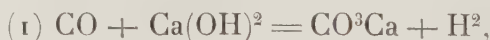
de saisir la différence (la plupart d'ailleurs ont fourni de médiocres résultats).

Dans un tout autre ordre d'idées, M. L. VIGNON, en faisant agir de l'oxyde de carbone sur la chaux, a constaté qu'il se formait dans des conditions déterminées d'importantes proportions de carbure d'hydrogène et notamment du méthane.

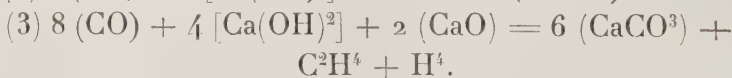
« J'ai fait passer, dit-il¹, un courant d'oxyde de carbone titrant 98,6 CO pour 100 au travers d'un tube de porcelaine chauffé sur une grille à analyse ; dans ce tube était placée de la chaux en poudre (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})^2$ ou un mélange de ces deux corps). J'ai déterminé les modifications de composition et de volume subies par le gaz oxyde de carbone admis après son passage sur la chaux à différentes températures.

« On constate que l'oxyde de carbone, passant sur la chaux en poudre, sans contact prolongé, ne subit pas de modification sensible jusque vers 350 degrés. Vers 400 degrés, il fournit une proportion notable de carbures d'hydrogène mélangés à de l'hydrogène. Au-dessus de 400 degrés, la proportion de carbures d'hydrogène formés diminue et devient sensiblement nulle vers 600 degrés, tandis que la proportion d'hydrogène augmente.

« Trois réactions bien nettes semblent se produire :



c'est celle qui a été indiquée par Mertz et Werth ;

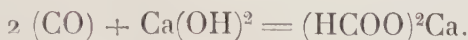


¹ M. L. Vignon, Formation de carbures d'hydrogène à partir de l'oxyde de carbone (*Bulletin de la Société Chimique de France*, 4^e série, t. IX, p. 18, année 1911).

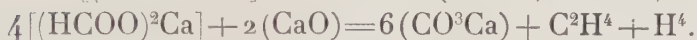
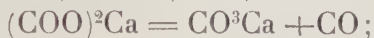
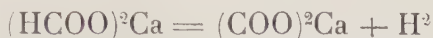
« Ces deux réactions sont nouvelles et n'ont pas encore été mentionnées.

« Les carbures formés sont constitués surtout par le méthane renfermant de l'éthylène.

« Les réactions 2 et 3 proviennent, vraisemblablement, de la décomposition du formiate de calcium, instable à cette température :



« Cette décomposition se fait à mesure de la formation suivante :



« Cette interprétation se trouve confirmée par l'étude des produits de décomposition du formiate et de l'oxalate de calcium.

« Le formiate $(\text{HCOO})^2\text{Ca}$, chauffé, se décompose vers 360-370 degrés en donnant des gaz composés de : CO^2 , 20 pour 100 ; CO , 27 pour 100 ; H^2 , 51 pour 100 ; carbures comptés en CH^4 , 2 pour 100.

« D'autre part, l'oxalate $(\text{COO})^2\text{Ca}$ restant comme résidu de la décomposition précédente, chauffé à 430-440 degrés, laisse un résidu de carbonate et dégage un gaz contenant : CO , 93 pour 100 ; H^2 , 3 pour 100 ; CO^2 , 4 pour 100.

« Enfin, le formiate chauffé avec un excès de chaux donne :

	$(\text{HCOO})^2\text{Ca} + \text{CaO}$ à 330-340°	$(\text{HCOO})^2\text{Ca} + 2 (\text{CaO})$ à 340°
CO o/o	40	26
H^2 o/o	30	42
CO^2 o/o	6	0
Carbures comptés en CH^4 o/o	24	32

laissant dans les deux cas un résidu de carbonate et d'oxyde de calcium.

« J'ai cherché à réaliser la transformation totale de CO en hydrogène et en carbure d'hydrogène par des passages successifs de CO sur la chaux, j'ai obtenu :

	CO	H ² et carbures d'hydrogène
Gaz initial o/o	98,5	»
1 ^o Passage o/o	11,5	88,5
2 ^o Passage o/o	5,20	94,0
3 ^o Passage o/o	»	99,5

« Les expériences précédentes montrent la possibilité de transformer l'oxyde de carbone en un mélange d'hydrogène et de carbures d'hydrogène par l'action de la chaux.

« En appliquant ces réactions au traitement du gaz d'éclairage (qui renferme 8 à 10 pour 100 CO) et du gaz d'eau (contenant 40 pour 100 CO), on peut éliminer l'oxyde de carbone et le remplacer par l'hydrogène et les carbures d'hydrogène.

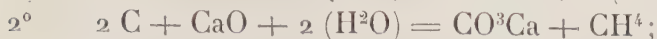
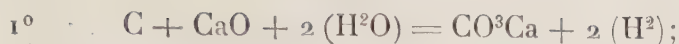
« Ces gaz ainsi traités ne sont plus toxiques.

« Les canalisations de gaz dans les villes perdent de 5 à 20 pour 100 du gaz distribué.

« L'application de ces réactions permettrait de soustraire les habitants des villes pourvues de distributions de gaz à l'action lente, continue et nocive de l'oxyde de carbone.

« D'autre part, j'ai trouvé¹ qu'en faisant agir vers 600-800 degrés la vapeur d'eau sur un mélange homogène et intime de carbone (ou d'un composé riche en carbone) et de chaux, il se produisait les réactions suivantes :

¹ M. L. Vignon, Action de la vapeur d'eau sur le carbone en présence de la chaux (*Bulletin de la Société Chimique de France*, 4^e série, t. IX, p. 240, année 1911).



« Ces trois réactions sont exothermiques et dégagent (eau vapeur, C amorphe) :

EQUATION 1. + 25 calories.

— 2. + 47 —

— 3. + 17 —

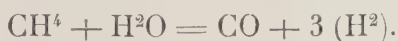
« On constate d'abord que la vapeur d'eau est décomposée à plus basse température et, plus rapidement, par un mélange de carbone et de chaux que par le carbone seul.

« En faisant passer un courant de vapeur d'eau sur un mélange intime et homogène de chaux et de diverses matières riches en carbone, placé dans un tube de porcelaine, chauffé vers 600-800 degrés, j'ai recueilli des gaz ayant la composition suivante :

	10 gr. coke de gaz, 35 gr. chaux vive	10 gr. noir de fumée, 35 gr. chaux vive	20 gr. sciure de bois, 35 gr. chaux vive
Hydrogène. . .	65,01 0/0	58,75 0/0	56,60 0/0
Oxyde de carbone . . .	4,95 0/0	10,89 0/0	16,21 0/0
Méthane . . .	25,08 0/0	25,50 0/0	23,50 0/0
Oxygène . . .	1,00 0/0	1,00 0/0	0,70 0/0
Azote . . .	3,96 0/0	3,87 0/0	2,99 0/0

« La quantité de vapeur d'eau intervenant dans la réaction joue un rôle important ; il en est de même de la durée du contact entre le méthane formé et la vapeur d'eau en excès à la température de la réaction.

« La vapeur, en effet, décompose le méthane suivant :



« Avec un excès de vapeur d'eau et une réaction menée

lentement, on a pour le même mélange chaux-carbone et pour la même température (600-800 degrés) :

	15 gr. H ² O en 2 heures	5 gr. H ² O en 35 minutes
Méthane . . .	7,92 0/0	28,05 0/0

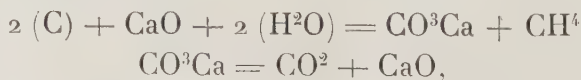
« En employant des proportions convenables de carbone associé à la chaux, on peut former des quantités croissantes, mais paraissant limitées, d'éthylène. Une opération portant sur le mélange C 40 pour 100, CaO 60 pour 100, a donné :

	15 gr. H ² O en 2 heures	5 gr. H ² O en 35 minutes
Ethylène . . .	3,6 0/0	3,3 0/0

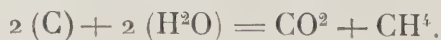
« Avec des conditions favorables à la formation du méthane, j'ai obtenu :

	I	II	III
Hydrogène	69,30	65,67	61,38
Méthane	20,46	24,75	25,41
Oxyde de carbone . .	5,28	4,62	7,26
Oxygène	0,60	0,40	1,20
Azote	3,96	3,86	4,75
Acide carbonique . .	0,40	0,70	0,00

« Si on récapitule les réactions précédentes, on voit qu'il est possible de gazéifier le carbone des composés organiques en faisant intervenir la vapeur d'eau en présence de la chaux. En régénérant ensuite la chaux par décomposition du carbonate de chaux formé, on obtient :



et en simplifiant :



« Le méthane se formant à une température inférieure à la température de décomposition du carbonate de calcium, il est possible de recueillir séparément ces deux gaz.

« La formation du méthane par l'action de la vapeur d'eau sur les composés organiques, en présence de la chaux, appelle une autre observation.

« Elle peut expliquer la formation du gaz des marais et des gaz naturels, dans lesquels domine le méthane ; à ce titre, la réaction étudiée semble avoir concouru à la formation des pétroles.

« On conçoit, en effet, que les débris végétaux ou animaux (composés riches en carbone) au contact des dépôts calcaires existant dans le sol aient pu donner naissance, en présence de l'eau, à de l'hydrogène et à des carbures d'hydrogène.

« Ces gaz, par des réactions et des condensations successives sous l'influence du temps, de la température et de la pression, ont abouti au pétrole actuel. »

Tels sont, jusqu'à présent, les différents procédés de fabrication de gaz industriels non toxiques obtenus au départ du gaz à l'eau.

Cette étude succincte m'a permis de montrer à quel point se trouve actuellement la question et combien, malgré les nombreuses et différentes solutions proposées, le problème fort difficile est loin d'être résolu.

Dans le chapitre suivant, j'indiquerai quel a été le point de départ de mes travaux, quel est l'ordre dans lequel ce travail a été effectué, en citant les principaux paragraphes qui ont le plus spécialement attiré mon attention. Enfin, je dirai quel a été le but de mes recherches.

CHAPITRE II

BUT ET PLAN DES RECHERCHES

Le gaz riche en méthane, obtenu par le procédé de M. L. VIGNON, possède de nombreux avantages non seulement sur le gaz à l'eau, mais sur tous les gaz produits par les multiples méthodes précédemment citées.

Si l'on envisage seulement la fabrication du nouveau gaz : la grande élasticité de puissance de production, l'économie d'installation, l'obtention facile de gaz riche en méthane dépourvu d'oxyde de carbone, lui donnent la prépondérance sur toutes les fabrications préconisées antérieurement.

Il suffirait, dans l'usine distillant de la houille, de mettre en activité autant de cornues qu'il serait utile afin de produire le coke nécessaire pour être gazéifié par le nouveau procédé.

Cette méthode productrice de composés gazeux permettrait de régler aisément les pouvoirs calorifiques et éclairants (grâce au pourcentage élevé en hydrocarbures du nouveau gaz) qui peuvent venir soutenir le gaz de houille ou modifier sa composition suivant les besoins.

L'avantage immédiat se caractériserait par une économie sensible de combustible.

Comme on le constate, la réaction d'obtention du nouveau « gaz-méthane » est très intéressante au point de vue industriel.

Il était nécessaire d'approfondir cette réaction et d'examiner en premier lieu si, en opérant avec des oxydes métalliques autres que celui de calcium, la réaction ne serait pas rendue plus aisée encore (production du méthane plus rapide, température de réaction plus basse, par exemple).

L'obtention de méthane et d'hydrogène par l'action de la vapeur d'eau sur des mélanges de coke et d'oxydes métalliques divers est le but principal de mes recherches.

J'ai opéré avec tous les oxydes qui, par leurs propriétés chimiques, étaient susceptibles d'entrer en réaction. Cette étude a constitué le premier chapitre de ce travail.

Il avait été constaté, dans la réaction de M. L. VIGNON, qu'à des températures élevées (aux environs de 1.000 degrés), la production de méthane diminuait à mesure que la température s'élevait.

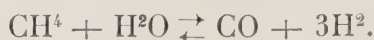
J'ai voulu examiner si la disparition du méthane était due à un phénomène réversible entre le méthane et la vapeur d'eau d'une part et l'oxyde de carbone et l'hydrogène de l'autre.

Dans un dernier chapitre, j'ai étudié l'action destructive partielle ou totale exercée sur l'oxyde de carbone et sur les hydrocarbures et les hydrates métalliques ou oxydes métalliques en présence de vapeur d'eau à des températures élevées.

En résumé, dans l'exposé de mes recherches, j'ai adopté le plan suivant :

I. — Action de la vapeur d'eau sur le coke en présence d'oxydes métalliques divers.

II. — Etude de l'équilibre chimique :



III. — Etude de l'action destructive, exercée par les hydrates métalliques ou les oxydes métalliques en présence de la vapeur d'eau, sur les carbures d'hydrogène et l'oxyde de carbone.

CHAPITRE III

ACTION DE LA VAPEUR D'EAU SUR UN MÉLANGE DE COKE ET D'OXYDES MÉTALLIQUES DIVERS.

Quelques oxydes seulement répondaient aux exigences de la réaction. Ceux des métaux des quatrième, cinquième et sixième groupes de la classification de THÉNARD, et même l'oxyde de manganèse du deuxième groupe, fournissent non seulement un carbonate peu stable aux températures auxquelles on opère, mais encore se réduisent avec une grande facilité en présence du carbone, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Quant aux oxydes du septième groupe, la plupart sont instables à basse température.

Les oxydes alcalino-terreux, de beaucoup les plus importants, en tant que voisins immédiats de la chaux, ont été examinés les premiers.

Puis, j'ai étudié la réaction avec les hydrates alcalins.

Enfin, les recherches ont été complétées par l'étude de la réaction avec les oxydes de magnésium et d'aluminium.

Nous examinerons successivement la réaction avec :

L'oxyde de baryum ;

L'oxyde de strontium ;

L'hydrate de sodium ;

L'hydrate de potassium ;
Les composés chaux-sodée et chaux-potassée ;
L'oxyde de magnésium ;
L'oxyde d'aluminium.

APPAREILS UTILISÉS POUR L'ÉTUDE DE LA RÉACTION

Au début de ces recherches j'utilisais, comme appareil de chauffage, un four à gaz.

Malgré toutes les précautions prises : réglage des becs, répartition de la chaleur à l'aide de bains d'oxydes métalliques, utilisation du four à heures fixes de la journée (moment où la pression du gaz d'éclairage est constante dans les canalisations¹), l'appareil ne m'a donné que de médiocres résultats.

Il était impossible d'avoir une température parfaitement uniforme sur toute la longueur du tube chauffé, puisque des prises de températures faites sur différents points de la zone chaude ont fourni, à 500 degrés, des différences de 12 degrés.

En outre il fallait, avec un tel appareil, travailler à une température fixe, la même pour toute l'opération, alors que, tout au contraire, je devais utiliser un appareil à températures croissantes et décroissantes, variant suivant les besoins de l'opération.

Je me suis adressé au four électrique à résistance, qui seul répondait aux exigences de la pratique.

Un tube de porcelaine, vernissé intérieurement et extérieurement afin d'éviter les diffusions gazeuses, était couché dans la gaine du four électrique.

¹ Voir Rapport de M. Hélier (*Annales de Chimie et de Physique*, 1897, t. X, p. 521, 556).

Un couple thermo-électrique, platine et platine rhodié, entouré d'une double gaine de quartz, plongeait dans un tube à réaction, transmettant le courant à un galvanomètre système Siemens et Halke, qui indiquait les températures de 0 à 1.600 degrés avec une approximation de 5 degrés.

Malgré toutes les précautions prises, j'avais constaté quelques différences de température entre les points de chauffe.

Pour rendre la température plus uniforme sur toute la surface de chauffe, j'ai entouré le tube à réaction d'un manchon d'amiante. J'ai pu obtenir ainsi une zone de 23 centimètres régulièrement chauffée.

De nombreux essais de vérification de l'uniformité de température ont toujours fourni les mêmes résultats. Je citerai, comme exemple, quelques prises de températures faites de 2 en 2 centimètres, qui, à trois températures différentes, ont donné :

Degrés

1^o) : — 870, 860, 860, 865, 865, 870, 870, 860, 865.

2^o) : — 1030, 1025, 1030, 1030, 1030, 1035, 1030, 1030, 1030.

3^o) : — 1120, 1120, 1115, 1120, 1120, 1120, 1110, 1110, 1110.

Un débit régulier de vapeur d'eau était introduit en quantités toujours connues dans le tube à réaction.

Un tube de quartz reliait le tube de porcelaine à l'appareil producteur de vapeur d'eau. Ce premier tube, porté au rouge à l'extrémité plongeant dans le tube à réaction, empêchait la condensation de la vapeur à la sortie de la chaudière et évitait ainsi les bris d'appareils en cours d'opération.

Un réfrigérant à circulation d'eau froide, placé à la sortie du tube, séparait la vapeur d'eau en excès des gaz formés durant l'opération.

Ces gaz se rendaient soit dans des gazomètres, soit dans des éprouvettes reposant sur la cuve à mercure, récipients desquels ils étaient puisés, afin de subir l'analyse.

Le parfait fonctionnement de tous les organes de l'appareil et la complète étanchéité de ce dernier ont été vérifiés avant chaque expérience.

I. — ÉTUDE DE LA RÉACTION AVEC L'OXYDE DE BARYUM.

Dans une première série de recherches, j'ai fait agir la vapeur d'eau, d'abord sur un mélange en quantités théoriques de baryte et de coke, puis ensuite sur un mélange contenant un petit excès de coke, enfin sur un grand excès de coke.

L'étude, en présence d'un excès d'oxyde métallique, a été également effectuée, mais, comme je l'avais prévu au cours de cette étude, l'excès de l'oxyde de carbone (et partant l'excès de coke) était nécessaire pour l'opération.

On avait constaté, dans le cas de l'oxyde de calcium, que le rendement en hydrocarbure variait beaucoup suivant la porosité de l'oxyde utilisé.

Pour obtenir le maximum de contact entre les différents composés mis en présence, on préparait un mélange d'hydrate de calcium et de carbone qui, calciné à l'abri de l'air, donnait un mélange très poreux parfaitement déshydraté.

Il m'était impossible, dans le cas présent, de suivre cette méthode, puisque l'oxyde de baryum, très avide de vapeur d'eau, donne un hydrate qui n'est plus décomposable, même aux températures très élevées.

Tout d'abord j'avais préparé, par malaxage, de petites

sphères de carbonate de baryte et de coke qui, déshydratées, étaient très résistantes. J'avais eu soin d'incorporer au carbonate déjà cité une quantité suffisante de coke pour produire complètement la destruction du carbonate de baryte à hautes températures et laisser un excès de carbone, afin d'avoir dans le mélange final des poids théoriques d'oxyde de baryum et de coke correspondants à la réaction d'obtention du méthane (soit $4C$ pour $3 BaO$).

Le composé provenant de la calcination n'a jamais fourni uniquement de l'oxyde de baryum pur. La petite sphère, après calcination dans un tube fermé à une extrémité, contenait une couche superficielle de baryte anhydre, mais l'intérieur renfermait du carbonate non décomposé.

Dans d'autres cas, la décomposition était complète, mais, par suite du dégagement de l'oxyde de carbone provenant de la réaction ($CO^3Ba + C = 2 CO + BaO$), la sphère, portée à haute température, éclatait, se brisait. Il ne restait plus dans le tube, après calcination, qu'une poussière très fine, ne possédant plus l'aspect physique désiré.

J'utilisais par la suite, pour ces essais, de l'oxyde de baryum chimiquement pur et anhydre, qui m'était fourni en petits tubes scellés, par portions de 10 grammes. Le contenu de ces tubes était complètement employé dans chaque essai. De cette manière j'étais certain d'avoir constamment à ma disposition un oxyde bien anhydre.

J'additionnais immédiatement au poids connu de baryte, une quantité pesée de coke bien desséché. Le mélange, rapidement effectué, était agglutiné à l'aide d'un collodion spécial (dissolution de coton poudre dans l'alcool amylique chimiquement pur), puis était transformé en petits cylindres de 8 millimètres de diamètre et 2 centimètres de longueur. Ces cylindres étaient de suite placés dans l'exsiccateur.

La manipulation, avec un peu d'habitude, pouvait être entièrement effectuée en trente secondes, temps très court, pendant lequel la baryte ne pouvait pas s'hydrater. Après dessiccation, ces petits bâtonnets étaient suffisamment résistants pour être portés dans une nacelle en platine qui garnissait la partie inférieure du tube à réaction. Pendant la période de calcination, le collodion laissait un très faible résidu de carbone qui ne pouvait avoir aucune influence dans la suite des opérations.

La réaction principale, donnant naissance au méthane, est dans le cas présent :



ou :



Dans une première série d'expériences effectuées sur 5 grammes du mélange théorique des réactifs (soit, pour 9 grammes d'oxyde de baryum, 1 gr. 25 de coke) avec un débit de 10 grammes d'eau à l'heure, les compositions gazeuses analysées¹ ont été les suivantes :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
750-800 . .	80,5	0,4	1,1	17,3	0,4
800-850 . .	82,2	0,5	1,2	15,4	0,5
850-900 . .	83,7	0,9	1,6	13,0	0,7
900-950 . .	86,7	0,77	3,25	8,6	0,6
950-1000 . .	91,7	0,38	1,9	5,4	0,5
1000-1050 . .	92,8	0,36	1,8	4,8	0,3

¹ Les analyses ont été faites à l'aide des pipettes de Bunsen et de la burette de Bunte. L'anhydride carbonique et l'oxygène ont été absorbés par la soude et le pyrogallate de potassium. L'oxyde de carbone, l'hydrogène et le méthane ont été dosés par explosion. Des essais de dosage de l'oxyde de carbone par le chlorure de cuivre ammoniacal, ont donné des résultats très voisins de ceux obtenus par la méthode par explosion.

Avec un mélange plus riche en coke (deux fois la quantité théorique), j'ai recueilli :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
750-800 . .	88,9	0,8	2,9	6,5	0,7
800-850 . .	83,2	0,9	2,9	12,3	0,6
850-900 . .	78,1	1,2	2,5	16,8	0,5
900-950 . .	75,2	0,4	3,5	20,5	0,3
950-1000 . .	71,2	0,6	3,7	24,5	0,0
1000-1050 . .	70,2	0,6	4,1	25,1	0,0

Dans les deux cas, la réaction a commencé à la même température, c'est-à dire à 750 degrés. Le débit de vapeur d'eau de 20 grammes à l'heure semblait le plus favorable à la réaction. Avec un débit plus élevé, non seulement les compositions gazeuses étaient les mêmes que dans le cas précédent, mais encore une assez forte quantité de vapeur d'eau (environ la moitié de la quantité envoyée dans le tube) ne réagissait pas et était condensée par le réfrigérant.

Le simple examen des résultats précédents montre combien la réaction est différente avec l'oxyde de baryum, et combien nous sommes loin des forts pourcentages en méthane obtenus avec la chaux. De nombreux essais, identiques aux précédents, ont été effectués, et dans tous les cas l'hydrogène a prédominé.

Le méthane n'a jamais apparu qu'en très faibles quantités. Aux environs de 900 degrés, l'hydrocarbure formé diminue. La haute température qui règne dans le tube pyrogène le méthane formé.

L'oxyde de carbone, qui aurait dû apparaître en fortes proportions, dépasse à peine, dans un cas, les 4 pour 100 en volume du mélange gazeux.

Enfin l'acide carbonique et l'hydrogène atteignent, la plupart du temps, un chiffre élevé.

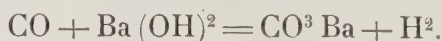
J'ai vérifié que la vapeur d'eau ne subissait aucune décomposition au contact de l'oxyde de baryum. J'ai constaté, au contraire, qu'au contact de cet oxyde la vapeur d'eau se fixait en partie, même à hautes températures, pour former l'hydrate. A 5 grammes d'oxyde de baryum, j'ajoutais des traces de coke (0 gr. 2) : de suite un dégagement gazeux se produisait, dégagement qui, quoique très faible, par suite de la petite quantité de carbone ajoutée au mélange, a été analysé. La composition gazeuse était la suivante :

Hydrogène.	91,3
Méthane	0,0
Oxyde de carbone	0,33
Acide carbonique	7,8
Azote	0,5

Une simple trace de carbone, manifeste nettement sa présence mais, comme dans les exemples précédents, le méthane n'a pas apparu.

L'acide carbonique provient de l'action de la vapeur d'eau sur le coke, mais aussi de la dissociation du carbonate de baryum formé dans la réaction, dissociation beaucoup facilitée par la vapeur d'eau. Dans un essai, arrêté en pleine marche, j'ai constaté qu'une bonne partie de la baryte s'était transformée en carbonate.

La présence de ce carbonate provient de l'action de l'oxyde de carbone sur l'hydrate de baryte formé :



L'hydrogène formé dans la réaction vient s'ajouter à celui produit par l'action de la vapeur d'eau sur le coke.

Afin de connaître l'action destructive exercée par la baryte sur l'oxyde de carbone, j'ai dirigé lentement un courant de ce gaz d'abord sur de l'oxyde de baryum anhydre; dans

ce cas, aucune modification de l'oxyde de carbone n'a été constatée; ensuite, sur de l'oxyde de baryum ayant subi pendant dix minutes l'action de la vapeur d'eau à 800 degrés.

J'ai recueilli à différentes températures :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
800-900 . .	78,9	»	2,5	17,4	0,9
900-950 . .	70,3	»	3,2	25,4	1,4
950-1000 . .	65,6	»	7,1	25,4	1,3

L'oxyde de carbone est en grande partie transformé en acide carbonique. Cependant, à mesure que la température s'élève, l'acide carbonique peu stable se dissocie à son tour en régénérant de l'oxyde de carbone, c'est pourquoi le pourcentage de cet oxyde est un peu plus élevé aux hautes températures.

Enfin, puisque la formation d'hydrate de baryum est certaine, même à hautes températures, j'ai substitué dans un cas l'hydrate à l'oxyde et j'ai fait agir de la vapeur d'eau sur de la baryte hydratée chimiquement pure et mélangée de coke. J'ai recueilli :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
800-900 . .	81,9	0,4	8,3	8,9	0,4
900-950 . .	66,4	0,4	16,1	17,1	0,1
950-1000 . .	64,9	0,4	23,3	11,4	0,1
1000-1100 . .	57,7	0,6	33,3	8,2	0,1

Puis, avec un débit double de la vapeur d'eau :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
950-1000 . .	69,5	0,9	12,2	17,2	0,2

Enfin, dans une dernière série d'expériences, j'ai remarqué que dans les conditions mêmes de l'opération (c'est-à-dire

en présence de la vapeur d'eau), la dissociation du carbonate de baryte est beaucoup facilitée.

Ces différentes expériences montrent combien la réaction avec l'oxyde de baryum est différente de celle des opérations faites avec la chaux anhydre.

II. — ÉTUDE DE LA RÉACTION AVEC L'OXYDE DE STRONTIUM.

Ayant opéré dans des conditions identiques à celles de la baryte anhydre, j'ai obtenu :

Avec un mélange théorique d'oxyde de strontium et de coke (soit pour 6 gr. 5 de strontium, 1 gr. 5 de coke) :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
800-900 . .	62,5	»	29,5	7,4	0,2
900-1000 . .	63,9	0,2	24,3	11,4	0,2
1000-1050 . .	64,4	0,2	21,4	13,8	0,2

Avec un excès de coke (deux fois la quantité théorique, soit le mélange : 6 gr. 5 de strontiane et 2 grammes de coke) :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
780-800 . .	62,5	0,2	29,2	7,3	0,6
800-850 . .	63,9	0,3	25,2	10,4	0,4
850-900 . .	64,2	0,3	21,4	13,5	0,3
900-950 . .	63,7	0,3	21,9	14,2	0,2
950-1000 . .	55,1	0,4	28,6	15,3	0,3
1000-1050 . .	60,1	0,4	23,8	14,8	0,3

Le simple examen des résultats précédents montre qu'avec la strontiane la réaction s'effectue comme avec la baryte.

L'action destructive de la strontiane sur l'oxyde de carbone semblerait moins énergique que celle de la baryte, puisque l'oxyde de carbone apparaît dans cette dernière série

d'expériences, avec des pourcentages plus élevés que dans les cas précédents.

III. — ÉTUDE DE LA RÉACTION AVEC LES HYDRATES ALCAINS.

La soude ou la potasse, toutes deux chimiquement pures, étaient mélangées en poids connus avec des quantités pesées de coke sec. Le mélange bien intime était fondu dans des creusets de nickel, puis coulé dans de petits moules qui leur donnaient la forme de petits cylindres.

a) Essais avec de la soude.

Dans de premiers essais, faits avec 3 grammes de soude pour 6 centigrammes de coke, les mélanges gazeux recueillis ont donné à l'analyse :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
580-600 . .	98,0	»	»	1,7	0,3
600-650 . .	98,0	»	»	1,9	0,1
650-700 . .	87,3	»	»	12,7	0,1
700-800 . .	83,7	»	3,0	12,9	0,3
800-900 . .	74,6	»	5,7	18,7	0,5
900-950 . .	64,3	»	7,2	27,9	0,3
950-1000 . .	65,8	»	10,0	23,5	0,5
1000-1100 . .	65,4	»	10,4	23,1	0,6

Avec une plus forte quantité de coke (soit 3 grammes de soude pour 1 gr. 5 de coke) :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
580-650 . .	94,8	»	»	4,8	0,4
650-760 . .	81,5	»	»	17,8	0,4
760-800 . .	71,2	»	5,2	23,3	0,2
800-950 . .	60,7	0,6	12,1	25,8	0,5
950-1000 . .	62,5	1,5	12,2	23,8	0,5
1000-1100 . .	70,2	1,5	12,5	14,9	0,4

Avec un grand excès de coke (3 grammes de soude et 2 gr. 5 de coke) :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
600-700 . .	82,7	»	»	16,9	0,4
700-800 . .	77,2	0,4	4,3	16,9	0,3
800-900 . .	65,6	0,7	8,1	24,9	0,5
900-1000 . .	61,3	1,1	12,4	23,8	0,4
1000-1100 . .	69,2	1,8	11,7	17,1	0,2

b) Essais avec la potasse.

Avec le mélange : 2 grammes de potasse et 4 centigrammes de coke, j'ai recueilli :

COMPOSITIONS GAZEUSES

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
600-700 . .	81,1	0,9	6,1	11,1	0,4
700-800 . .	82,7	1,2	6,4	9,3	0,5
800-900 . .	78,0	1,3	11,0	8,7	0,5

Avec 2 gr. 5 de potasse et 7 centigrammes de coke :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
600-700 . .	81,7	0,1	14,0	3,1	0,4
700-800 . .	76,6	0,4	10,2	11,5	0,7
800-900 . .	76,4	0,8	10,2	11,2	0,7

Enfin, avec 2 gr. 5 de potasse et 1 gr. 25 de coke :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
600-700 . .	62,5	0,5	17,5	18,9	0,5
700-800 . .	66,4	1,8	17,8	13,5	0,3
800-900 . .	65,7	1,9	17,9	13,4	0,4

Le pourcentage en oxyde de carbone est d'autant plus

élevé que la température est plus haute et que le mélange primitif est plus riche en oxyde de carbone. L'hydrogène, qui est le gaz formé en plus grande quantité, subit par ce fait de nombreuses modifications dans les divers cas étudiés.

L'acide carbonique atteint son maximum à la température où les carbonates commencent à se dissocier.

D'après les résultats obtenus avec les hydrates alcalins, la production du méthane est faible. Ce gaz est à peine représenté par 2 pour 100, dans un cas avec la potasse, en présence d'un grand excès de coke.

Les compositions gazeuses très différentes les unes des autres suivant la température envisagée, semblent démontrer que diverses réactions prennent naissance dans une même opération.

Quelle est la réaction la plus importante pouvant prendre naissance dans ces conditions?

Si on substitue, dans l'équation type de la formation du méthane (action de l'H²O sur C + CaO), l'hydrate alcalin à l'oxyde métallique on trouve, comme chaleur de réaction, une valeur positive très faible, 0,3 calories seulement, tandis que l'action de l'oxyde de carbone sur l'hydrate alcalin donnant naissance à de l'hydrogène et à un carbonate



dégage dans le cas de la soude 157 calories.

La présence du carbonate dans le mélange final et le dégagement de gaz carbonique ont, d'ailleurs, de multiples origines.

Parmi celles-ci, je citerai la décomposition du formiate (produit par l'action d'oxyde de carbone sur l'alcali¹), sur

¹ Mertz et Werth, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1878, t. XIII, p. 145-228.

l'hydrate alcalin en excès¹, ainsi que la dissociation des carbonates alcalins qui, bien que très stables, se dissocient partiellement en présence de la vapeur d'eau².

IV. — ÉTUDE DE LA RÉACTION AVEC LES COMPOSÉS CHAUX SODÉE ET CHAUX POTASSÉE.

Dans les différentes expériences effectuées, les résultats ont été très voisins de ceux obtenus avec les hydrates alcalins seuls ; ces derniers ont nettement caractérisé leur présence :

a) Avec chaux sodée.

5 grammes du mélange théorique (30 grammes de chaux sodée pour 7 gr. 5 de coke) ont donné :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
570-600 . .	86,7	»	»	13,3	»
600-650 . .	84,6	»	»	14,9	0,3
650-700 . .	83,9	»	»	16,1	0,2
700-750 . .	79,1	0,6	7,8	12,6	0,2
750-800 . .	64,9	0,7	21,1	12,6	0,3
800-900 . .	55,3	1,1	36,8	5,8	0,3
900-1000 . .	52,6	0,36	44,7	2,2	0,3

Avec un petit excès de coke, 5 grammes du mélange (30 gr. de chaux sodée, 11 gr. de coke) j'ai recueilli :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
600-700 . .	73,6	»	0,8	25,6	0,9
700-800 . .	66,7	0,3	9,2	23,1	0,7
800-900 . .	68,1	0,3	12,9	18,2	0,6
900-1000 . .	72,1	0,3	19,5	7,6	0,4
1000-1050 . .	70,9	0,3	21,6	6,7	0,4

¹ R. Pictet, Action de la potasse sur le formiate de potassium à température élevée (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1878, t. LXXXVI, p. 106).

² Mertz et Werth, *Berichte*, année 1878, p. 719.

Le débit de vapeur d'eau utilisé était de 20 grammes à l'heure ; avec un débit double et même triple (60 grammes à l'heure), les résultats analytiques ont été les mêmes. Les quantités d'eau condensées correspondaient, dans tous les cas, à l'eau envoyée en excès dans le tube à réaction à de hautes températures.

b) Avec chaux potassée.

Les essais ont été reproduits en présence de chaux potassée. 5 grammes du mélange théorique, 30 grammes de chaux potassée pour 6 gr. 5 de coke, ont donné, à différentes températures, les compositions gazeuses :

COMPOSITIONS GAZEUSES

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
600-700 . .	87,3	»	»	12,4	0,2
700-800 . .	74,5	0,34	12,8	12,8	0,2
800-900 . .	70,4	0,53	21,5	7,1	0,1
900-1000 . .	67,3	2,38	25,7	4,4	0,2
1000-1050 . .	50,1	1,9	43,3	4,3	0,3
1050-1100 . .	50,4	0,8	43,7	4,2	0,4

Avec un débit plus élevé :

COMPOSITIONS GAZEUSES

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
600-700 . .	71,3	»	8,3	19,5	0,6
700-800 . .	74,4	0,2	8,8	16,2	0,4
800-900 . .	77,8	0,35	9,4	12,0	0,4
900-1000 . .	78,7	0,4	9,3	11,6	0,5

V. — ÉTUDE DE LA RÉACTION AVEC L'OXYDE
DE MAGNÉSIUM

Les recherches faites en présence de magnésie ont été conduites de la même manière que les précédentes.

Le maximum de porosité de l'oxyde a été obtenu en utilisant une magnésie provenant de l'hydrocarbonate de magnésie que j'avais eu le soin de préparer moi-même, afin d'être certaine de sa pureté.

Avec un mélange théorique (soit 4 grammes de magnésie pour 2 grammes de coke) :

COMPOSITIONS GAZEUSES

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	88,2	0,4	0,8	10,1	0,3
800-850 . .	80,1	0,4	4,6	14,4	0,4
850-900 . .	74,5	0,4	6,0	18,30	0,6
900-950 . .	69,1	0,7	11,4	18,7	0,2
950-1000 . .	67,3	0,34	13,8	18,5	0,1
1000-1050 . .	63,4	0,3	25,8	10,4	0,1

En utilisant un mélange plus riche en carbone, soit 4 grammes de magnésie et 3 grammes de coke, l'analyse a donné :

COMPOSITIONS GAZEUSES

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Anhydride carbonique	Azote
800-900 . .	78,1	0,0	6,6	14,8	0,4
900-1000 . .	72,8	0,28	6,8	19,6	0,4
1000-1050 . .	66,2	0,3	16,8	16,0	0,5

VI. — ÉTUDE DE LA RÉACTION AVEC L'OXYDE D'ALUMINIUM.

J'ai utilisé, à cet effet, de l'oxyde d'aluminium obtenu par calcination d'alun d'ammoniaque chimiquement pur que j'avais préparé. Cet oxyde impalpable, par suite de son grand état de pulvérisation, a été mélangé à du coke bien

sec, dans des proportions différentes. Le mélange a été mis sous forme de boulettes, calcinées à l'abri de l'air, et soumis à l'action de la vapeur d'eau en m'entourant de toutes les précautions déjà prises dans les recherches précédentes.

4 grammes du mélange théorique (10 grammes d'alumine et 3 grammes de coke) ont donné :

COMPOSITIONS GAZEUSES

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
750-800 . .	65,9	0,2	27,7	5,3	0,8
800-900 . .	64,1	0,2	25,5	9,3	0,7
900-950 . .	61,8	0,2	28,4	9,0	0,7
950-1000 . .	57,1	0,1	35,8	6,2	0,5
1000-1050 . .	54,8	0,1	40,8	3,8	0,5

Avec un mélange un peu plus riche en carbone (3 gr. d'aluminium pour 2 grammes de coke) :

COMPOSITIONS GAZEUSES

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
750-800 . .	74,3	»	15,3	10,2	0,2
800-900 . .	65,9	»	15,8	17,2	0,5
900-1000 . .	59,3	0,2	24,2	16,1	0,3
1000-1100 . .	54,9	0,2	38,1	6,5	0,3

Enfin, dans le cas d'un grand excès de carbone (poids égaux d'alumine et de coke) :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
750-800 . .	58,5	0,3	31,5	9,4	0,3
800-900 . .	56,8	0,2	31,5	11,0	0,3
900-1000 . .	54,3	0,1	40,1	5,2	0,2
1000-1100 . .	54,1	0,1	42,4	3,1	0,2

L'hydrogène prédomine toujours, mais l'oxyde de carbone

apparaît en plus faible quantité que dans les expériences précédentes.

Dans ce cas, l'alumine ne semble pas avoir beaucoup influencé l'action de la vapeur d'eau sur le carbone, puisque le gaz recueilli a une composition gazeuse très voisine de celle du gaz à l'eau.

Le simple examen des résultats obtenus, avec les divers oxydes métalliques, montre combien les cas sont différents, et surtout combien *le phénomène d'obtention du méthane à l'aide de l'oxyde de calcium, au lieu d'être le point de départ d'une réaction générale est, au contraire, une exception.*

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE :



Avant nous, HOITSEMA¹, TRAUBE², D'ALEX NAUMANN et C. PISTOR³, DE FRÖLICH et GENTHER⁴, HAHN⁵, DE HABERT et RICHARDT⁶, BERTHELOT⁷, M. BOUDOUARD⁸, ont étudié des phénomènes d'équilibre voisins de celui qui nous intéresse. Ces chercheurs ont eu souvent affaire aux mélanges : hydrogène, oxyde de carbone, vapeur d'eau, mais ils n'ont jamais signalé la formation de méthane.

BRODIE, en 1873, remarqua cependant que l'action de l'étincelle sur un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène donnait naissance au méthane. Mais, c'est à

¹ Hoitsema, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, année 1898, t. XXV, p. 686-698.

² Traube, *Berichte*, t. XVIII, p. 1891, année 1885.

³ Naumann et Pistor, *Berichte*, 1885, t. XVIII, p. 1647-1657, p. 2724, 2894 et 2897.

⁴ Frölich et Genther, *Annalen der Chemie und Physik*, t. CCII, p. 317.

⁵ Hahn, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, année 1903, t. XLII, p. 705.

⁶ Habert et Richardt, *Des Équilibres chimiques dans les gazogènes* : $\text{CO}^2 + \text{H}^2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}^2\text{O}$, p. 809, t. XLVII.

⁷ Berthelot, Nouvelles recherches de thermo-chimie, *Annales de Chimie et Physique*, année 1869, 4^e série, t. XVIII, p. 56, t. IX, p. 420.

⁸ Maurice Boudouard, *Bulletin de la Société Chimique*, année 1900, t. XXIII, p. 137-141; année 1901, t. XXV, p. 486-491, *Annales de Chimie et Physique*, 1901, t. XXIV, p. 5-85.

M. A. GAUTHIER¹ que l'on doit la connaissance complète de l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone. D'après ces recherches, il constata :

1° Que l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone commence à 600 degrés ; que de l'eau résulte de l'opération et qu'il se produit en même temps de l'acide carbonique, en quantités plus ou moins abondantes, suivant la température ;

2° Que, dans des conditions déterminées, l'hydrogène était susceptible de pousser la réaction plus loin ; on pouvait obtenir des composés riches en carbone et hydrogène, tels que les hydrocarbures ; que la production de méthane augmente avec les proportions relatives d'hydrogène et la rapidité avec laquelle l'hydrocarbure est soustrait à l'action de la chaleur² :



L'étude de la réaction n'avait été faite que dans un sens, et aussi dans des conditions autres que celles dans lesquelles nous nous trouvons, puisque M. GAUTHIER utilisait des volumes gazeux bien différents des nôtres pour produire le méthane.

Nous verrons d'abord :

1° L'étude de l'action du méthane sur la vapeur d'eau :



2° Étude de la réaction précédente dans l'autre sens :



¹ M. A. Gauthier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1903 t. XLII, p. 1382-1386.

² M. A. Gauthier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1910, t. CL, p. 1564-1569.

I. — ÉTUDE DE LA REACTION : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$

Appareils.

L'appareil, identique à celui utilisé dans le chapitre précédent, permettait, grâce à un dispositif spécial, l'introduction, à volumes égaux, de chacun des gaz.

Pour cela, ces gaz provenant, soit de la petite chaudière, soit du gazomètre, se rendaient chacun dans de petits compteurs à mercure, travaillant à une température de 170 degrés, afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau durant son passage dans ces compteurs. De part et d'autre, le débit gazeux était exactement réglé et parfaitement connu. Des manomètres, très sensibles, plongeaient dans les atmosphères gazeuses et en faisaient connaître les pressions.

Le tube à réaction était garni, sur toute la surface chauffée, de débris de porcelaine, qui non seulement constituaient une solution de continuité dans laquelle les gaz présentaient leur maximum de contact, mais créaient une uniformité de température entre l'atmosphère du tube et les parois internes.

Un tube de dégagement dirigeait les gaz dans un réfrigérant, condensateur de la vapeur d'eau en excès, et de là dans un poudrier gradué. Les gaz libres, dépourvus de vapeur d'eau, se rendaient, soit dans un gazomètre, soit dans des éprouvettes réceptrices, desquelles les gaz à analyser étaient puisés.

L'intérieur du tube, les débris de porcelaine, la gaine protectrice de quartz, avaient été soigneusement lavés à l'eau régale, afin d'éliminer toute trace de matière organique fournissant, par calcination, du carbone susceptible de décomposer la vapeur d'eau.

Méthane.

J'ai eu recours, pour l'obtention de ce gaz chimiquement pur, à la décomposition du carbure d'aluminium par l'eau ($\text{Al}^4\text{C}^3 + 6 \text{H}^2\text{O} = 3 \text{CH}^4 + 2 \text{Al}^2\text{O}^3$). J'ai pu obtenir un gaz renfermant, d'après la moyenne des analyses faites :

Méthane = 99,945 pour 100.

ÉTUDE DE LA RÉACTION AVEC DÉBITS GAZEUX DIFFÉRENTS :

a) Débit moyen.

J'ai obtenu, dans une première série d'essais, un pourcentage en méthane toujours très élevé et des traces d'hydrogène :

Températures Degrés	Méthane	Hydrogène
700-750	99,25	0,5
750-800	99,0	1,0
800-850	98,75	1,0
850-900	98,5	1,5
900-950	98,5	1,5
950-1000.	98,25	1,5
1000-1050.	98,0	2,0
1050-1100.	98,0	2,0
1100-1150.	97,5	2,5
1150-1200.	97,5	2,5

Le méthane diminue nettement sous l'influence de la température, en même temps que l'hydrogène apparaît avec un pourcentage de plus en plus élevé. Le gaz initial était cependant parfaitement dépourvu d'hydrogène.

Je n'ai pas décelé la présence de l'oxyde de carbone, même en petites quantités, aux températures élevées, quel que soit le procédé analytique employé (analyse à l'eudiomètre, analyse au chlorure cuivreux).

J'ai constaté que les gaz provenant de l'opération, se

laissaient légèrement absorber par l'eau de brome. C'est ainsi que la portion gazeuse recueillie entre 850-900 degrés, contenait 0 cc.3 de gaz absorbable par le brome et à 1.020 degrés 0 cc.5.

L'absence de tout carbure incomplet avait été vérifiée sur le méthane pur. Il était donc certain que les hydrocarbures éthyléniques et acétyléniques ou autres s'étaient formés en cours d'opération, au détriment du méthane.

La présence d'hydrogène, dans le gaz final, ne peut être due qu'à la décomposition du méthane sous l'influence de la chaleur en composés non saturés et hydrogène.

Avec un dégagement de deux litres à l'heure de méthane chimiquement pur (ce qui correspond à la moyenne des opérations), j'ai constaté la formation d'hydrogène et de carbures incomplets.

De 700-800 degrés, j'ai recueilli : méthane, 99 pour 100 ; hydrogène, 1 pour 100.

De 800-900 degrés, j'ai recueilli : méthane, 98,5 pour 100 ; hydrogène, 1,5 pour 100.

J'ai examiné si la décomposition déjà sensible du méthane entre 700-900 degrés était plus élevée à plus haute température. L'essai précédent a été répété à 1.200 degrés, de l'hydrogène et des hydrocarbures incomplets ont pris naissance.

Dans aucun cas, le pourcentage en carbures incomplets n'a dépassé 4 pour 100 par rapport au gaz méthane chauffé. Cette faible pyrogénéation provient de ce que le gaz n'a effectué qu'un faible séjour dans la zone chauffée.

b) Débits faibles.

a) Débit lent : Dans une deuxième série d'essais, j'ai fait agir les deux gaz, à volumes égaux, dans les mêmes condi-

tions que dans les premières recherches, mais cette fois en opérant avec un débit très faible (3 litres de gaz à l'heure).

Les différentes compositions gazeuses ont été les suivantes :

Températures Degrés	Méthane —	Hydrogène —
700-750	99,1	1,0
750-800	98,25	1,5
800-850	98,25	1,5
850-900	98,0	2,0
900-950	97,5	2,5
950-1000	97,5	2,5
1000-1050	97,5	2,5
1050-1100	97,0	3,0
1100-1150	97,0	3,0
1150-1200	96,6	3,5

b) Débits très lents : Avec un débit très lent, les résultats ont été :

Températures Degrés	Méthane —	Hydrogène —
700-750	98,25	1,5
750-800	98,0	2,0
800-850	97,5	2,5
850-900	97,5	2,5
900-950	96,65	3,0
950-1000	96,5	3,5
1000-1050	96,5	3,5
1050-1100	96,0	4,0
1100-1150	95,5	4,5
1150-1200	95,0	5,0

A 1.100 degrés il s'était formé 1,2 pour 100 et, à 1.200 degrés, 1,3 pour 100 de carbures incomplets.

L'hydrogène et ces carbures apparaissaient en volumes d'autant plus élevés, que le débit gazeux était plus lent.

Dans aucun des cas envisagés, bien que la température et les débits gazeux aient beaucoup varié, je n'ai jamais constaté la présence de l'oxyde de carbone.

Non seulement l'oxyde de carbone ne se forme pas, mais encore l'eau n'a aucune action sur le méthane.

La température a une légère influence sur l'hydrocarbure initial ; elle produit, par pyrogénéation, un mélange de carbures non saturés et d'hydrogène, en proportions d'autant plus élevées que la température à laquelle on opère est plus haute et que le séjour du méthane dans la zone chauffée est plus long.

II. — ÉTUDE DE LA RÉACTION : $\text{CO} + 3\text{H}^2 = \text{CH}^4 + \text{H}^2\text{O}$

Cette étude a été conduite de la même façon que la précédente.

J'ai préparé moi-même l'oxyde de carbone et l'hydrogène que je devais utiliser.

Oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone a été obtenu en déshydratant l'acide formique par l'acide sulfurique.

L'action de l'acide sulfurique sur l'acide formique commence à froid. La chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour maintenir régulier le dégagement gazeux.

Le gaz traversait une série de flacons laveurs avant de se rendre au gazomètre, dans lequel il n'était recueilli que lorsque les résultats analytiques montraient que la purge totale avait été bien faite. L'opération a été arrêtée lorsque le contenu du ballon commençait à goudronner. (La réaction aurait pu fournir à partir de ce moment de faibles quantités de CO^2 .)

Le gaz recueilli a fourni à l'analyse, à la méthode à l'eudiomètre et à la méthode au chlorure cuivreux, le même résultat, soit : oxyde de carbone = 99,57 pour 100.

Hydrogène.

L'hydrogène a été préparé par l'action de l'acide chlorhydrique pur sur le zinc chimiquement pur.

Le gaz traversait lentement plusieurs flacons laveurs, contenant des solutions de permanganate de potasse alcalin, afin d'éliminer les traces d'hydrogène sulfuré, antimoinié, sélénié, qui pouvaient accompagner l'hydrogène.

Appareil.

L'oxyde de carbone, d'une part, et l'hydrogène de l'autre, étaient conservés dans des gazomètres différents; chacun de ces gaz était séparé de l'eau du gazomètre par une épaisse couche d'huile de vaseline.

L'étude de l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone nécessitait l'emploi des composés gazeux à des volumes différents, soit trois volumes d'hydrogène pour un volume d'oxyde de carbone.

Dans un petit gazomètre à mercure de faible capacité, exactement gradué, j'ai introduit pour :

Un volume d'oxyde de carbone,

Trois volumes d'hydrogène.

Durant leur passage du gazomètre à eau au gazomètre à mercure, les gaz traversaient une colonne dessiccatrice garnie de chlorure de calcium desséché.

L'analyse faisait connaître les proportions exactes des gaz mélangés. C'est par tâtonnements, par introductions successives de l'un ou de l'autre des composés gazeux (introduction suivie d'une longue agitation et d'une analyse), que je suis arrivé au mélange en proportions voulues.

Grâce à ce procédé, l'appareil employé pour l'étude de la

réaction a été beaucoup simplifiée. Je n'utilisais plus qu'un compteur à mercure, qui se rendait au tube de porcelaine, en traversant un petit tube garni d'anhydride phosphorique pur, lequel retenait le peu d'humidité contenue dans les gaz. Un deuxième tube en U taré, renfermant du chlorure de calcium desséché, pesé avant et après chaque opération, servait de tube témoin, attestant dans chaque cas, le parfait état de dessiccation des gaz avant leur entrée dans le tube de porcelaine.

A la sortie de l'appareil, le tube de dégagement conduisait la vapeur d'eau produite sur de l'anhydride phosphorique renfermé dans un premier tube dessiccateur.

La différence de poids avant et après l'opération indiquait la quantité d'eau formée durant la réaction.

Un dernier tube en U, renfermant du chlorure de calcium, devait avoir un poids constant durant toute la durée de l'expérience, démontrant nettement que toute la vapeur d'eau avait été absorbée par le tube précédent.

La formation de très petites quantités de vapeur d'eau dans la réaction nécessitait l'utilisation d'appareils et de gaz parfaitement secs.

Les gaz libres se rendaient soit dans des gazomètres de capacité suffisante, soit dans des éprouvettes reposant sur la cuve à mercure.

ÉTUDE DE LA RÉACTION AVEC DÉBITS GAZEUX DIFFÉRENTS :

a) Débit normal.

J'ai utilisé dans un premier cas le débit ordinaire (5 litres à l'heure).

La chaleur fournie par le four électrique était constante

sur une longueur connue. La température a été augmentée peu à peu suivant les nécessités de l'expérience.

Le mélange gazeux initial offrait la composition suivante :

Hydrogène	74,6 o/o
Oxyde de carbone	25,2 o/o

Après passage dans le tube aux températures ci-dessous indiquées, les résultats analytiques ont été :

Températures Degrés	Hydrogène	Oxyde de carbone	Méthane	Acide carbonique
600-700 . . .	76,0	23,5	»	0,1
700-750 . . .	76,0	23,5	»	0,5
750-800 . . .	75,5	23,5	»	0,6
800-900 . . .	75,5	23,5	»	0,8
900-950 . . .	75,5	23,5	»	1,1
950-1000 . . .	75,0	23,5	»	1,2
1000-1050 . . .	75,5	22,5	0,18	1,7
1050-1100 . . .	75,5	22,5	0,2	1,9
1100-1150 . . .	75,5	22,5	0,2	1,7
1150-1200 . . .	76,0	22,5	0,2	1,1
1200-1300 . . .	76,0	22,5	0,4	0,8

Le méthane n'apparaît qu'à très haute température et avec un pourcentage extrêmement faible.

L'oxyde de carbone a diminué ; le simple examen des résultats ci-dessus explique facilement ce phénomène : deux corps se sont formés aux dépens de l'oxyde de carbone, ce sont : l'anhydride carbonique et le méthane.

L'anhydride carbonique atteint son maximum de formation à 1.050-1.100 degrés. Peu stable à cette température, il l'est encore moins aux environs de 1.300 degrés.

L'opération terminée, après examen du tube, j'ai constaté que ce dernier renfermait un léger dépôt de carbone que j'ai facilement identifié. Il m'a été impossible d'en connaître le poids par suite de la trop faible quantité produite.

Le carbone formé dans la réaction, dont j'explique d'ail-

d'ailleurs plus loin la formation, ne pouvait provenir des matières organiques contenues dans l'appareil, puisque celui-ci a été complètement nettoyé à l'eau régale avant l'opération et que, d'autre part, un essai effectué avec de l'hydrogène seul ne laissait aucun résidu dans le tube de porcelaine.

Plusieurs fois cette expérience a été reproduite, j'ai toujours constaté la production de traces de carbone dans la réaction.

Quant au tube dessiccateur placé à la sortie du tube de porcelaine, il a augmenté durant tout l'essai de 0 gr. 2401, alors que le tube témoin placé en avant du tube de porcelaine n'a accusé aucune modification appréciable de poids (0 gr. 0003).

b) Débit lent.

La composition initiale du mélange gazeux était :

Hydrogène.	74,8 0/0
Oxyde de carbone.	24,9 0/0

Les compositions gazeuses ont varié suivant les températures comme l'indique le tableau suivant :

Températures Degrés	Hydrogène	Oxyde de carbone	Méthane	Acide carbonique
700-750. . .	76,0	23,5	»	0,4
750-800. . .	76,0	23,5	»	0,5
800-850. . .	75,5	23,5	»	0,7
850-900. . .	75,5	23,5	»	1,1
900-950. . .	75,0	23,5	»	1,4
950-1000. . .	75,0	23,5	»	1,8
1000-1050. . .	75,0	23,5	»	1,8
1050-1100. . .	75,0	23,5	»	1,8
1100-1150. . .	75,0	23,5	»	1,8
1150-1200. . .	75,5	23,5	»	0,9
1200-1300. . .	75,5	23,5	»	0,7

Le pourcentage de l'oxyde de carbone se maintient plus régulier. Ceci provient de ce que, d'une part, il n'y a pas eu formation de méthane et que, d'autre part, l'anhydride carbonique existe dans le mélange en moins grande proportion, car le débit gazeux ayant été plus lent, la décomposition de cet anhydride, aux températures élevées, a été plus complète.

A aucune température le méthane n'a apparu; peut-être s'est-il produit en très faibles quantités, impossibles à déceler par l'analyse; ou bien, puisque le séjour des gaz dans le tube à réaction a été plus prolongé que dans les essais précédents, il se peut que la pyrogénéation produite par la chaleur ait été plus complète. (La vapeur d'eau formée durant l'opération a été de 0,084.)

c) **Débit très lent.**

Avec un débit gazeux de 500 centimètres cubes à l'heure, j'ai recueilli avec le mélange initial composé de :

Hydrogène	75,2 0/0
Oxyde de carbone	24,7 0/0

Températures Degrés	Hydrogène	Oxyde de carbone	Méthane	Acide carbonique
1000-1050 . .	76,0	23,5	»	0,4
1050-1100 . .	76,0	23,6	»	0,3
1100-1200 . .	76,1	23,6	»	0,3
1200-1300 . .	76,1	23,6	»	0,2

La haute température régnant dans le tube, ainsi que le séjour prolongé des gaz dans le tube à réaction, ont empêché à l'acide carbonique d'apparaître en pourcentages élevés.

J'ai vérifié si la production du méthane dépendait de la

vitesse du courant gazeux. A cet effet, avant d'interrompre l'expérience précédente, j'ai donné au gaz un débit plus élevé (soit 10 litres à l'heure). Immédiatement le méthane s'est formé dans les proportions suivantes :

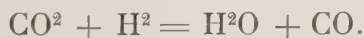
Températures Degrés	Hydrogène	Oxyde de carbone	Méthane	Acide carbonique
1000-1100 . .	75,5	23,0	0,45	0,7
1100-1200 . .	75,5	23,0	0,5	0,6
1200-1300 . .	75,5	23,0	0,5	0,6

Ce qui prouve d'une manière certaine que la vitesse du débit gazeux a une influence considérable sur la formation du méthane. Un séjour prolongé de ce carbure, dans une zone très chaude, pouvait amener une pyrogénéation plus ou moins complète de ce composé.

Quant à la quantité d'anhydride carbonique formée dans la réaction, elle n'est pas exactement connue car le gaz, également peu stable aux températures auxquelles on opère, régénère toujours un peu d'oxyde de carbone ($\text{CO}^2 = \text{CO} + \text{O}$).

L'oxygène en excès réagit sur l'hydrogène libre, dans les parties les plus froides du tube, aux endroits où la température est suffisamment basse pour que l'eau ne puisse plus se dissocier.

La réaction de la décomposition du gaz carbonique peut en quelque sorte s'écrire :



Vapeur d'eau qui vient s'ajouter à celle déjà produite dans la réaction principale.

En résumé, dans des conditions spéciales, l'oxyde de carbone est susceptible d'être réduit par l'hydrogène en formant une faible quantité de méthane.

L'obtention du méthane par réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène n'est qu'une réaction secondaire.

L'étude $\text{CO} + 3 \text{H}^2 = \text{CH}^4 + \text{H}^2\text{O}$ a fourni des résultats bien différents suivant que j'ai examiné la réaction dans un sens ou dans l'autre.

Dans aucun cas, je n'ai pu constater la réversibilité de la réaction.

Le phénomène de disparition du méthane dans l'action de la vapeur d'eau sur un mélange de chaux et d'oxyde de calcium, n'est donc pas due à une réaction limitée.

Il était de toute nécessité d'approfondir ce phénomène.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE L'ACTION DESTRUCTIVE EXERCÉE PAR LES HYDRATES MÉTALLIQUES OU LES OXYDES MÉTALLIQUES, EN PRÉSENCE DE LA VAPEUR D'EAU, SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE ET L'OXYDE DE CARBONE.

D'après l'étude précédente, nous savons que l'action de l'oxyde de carbone sur le méthane est à peu près nulle; que la haute température n'est pas une des causes les plus importantes de la destruction de cet hydrocarbure (surtout lorsque ce dernier se trouve en pourcentages importants dans la composition gazeuse finale).

Aussi, est-il fort probable qu'une action destructive énergique du méthane entre en ligne de compte, lors de l'action de la vapeur d'eau sur des mélanges de coke et d'oxydes métalliques.

PELOUZE et MILLON¹ ont constaté que lorsqu'on dirigeait un courant gazeux, riche en méthane, sur de l'hydrate de baryum, l'hydrocarbure initial était entièrement détruit par l'hydrate à température élevée. Plus tard, BERTHELOT² constatait que la chaux sodée, portée à une température suffisante, était susceptible de détruire en majeure partie un courant d'oxyde de carbone, en produisant un volume d'hydrogène correspondant au volume d'oxyde de carbone disparu.

¹ Pelouze et Millon, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. X, p. 49 à 51.

² Berthelot, *Annales de Chimie et Physique*, 3^e série, t. LIII, p. 105.

Dans une première série de recherches, j'ai étudié l'action des oxydes métalliques, des hydrates et des oxydes en présence de la vapeur d'eau, sur le méthane.

Dans une deuxième série, j'ai reproduit l'étude ci-dessus en substituant au méthane l'oxyde de carbone.

I. — ACTION DES OXYDES MÉTALLIQUES SUR LE MÉTHANE

Le méthane (obtenu par décomposition du carbure d'aluminium par l'eau) était chimiquement pur. La moyenne de plusieurs analyses indiquait : méthane, 99,945 pour 100.

J'avais préparé moi-même les oxydes métalliques (à l'exception de l'oxyde de baryum qui m'était livré en tubes scellés) afin d'être certain de leur parfait état de pureté.

Ces oxydes, sur lesquels j'opérais en quantités connues, étaient placés dans une nacelle de platine, puis introduits dans le tube avant chaque essai. De cette manière, les oxydes ne se trouvaient pas en contact avec la silice du vernis interne du tube. Avant chaque essai, les différents organes de l'appareil étaient soigneusement lavés à l'eau régale, afin d'éliminer toute trace de matières organiques.

L'hydrocarbure était renfermé dans un petit gazomètre à mercure. Il ne pénétrait dans le tube à réaction qu'après avoir traversé deux tubes témoins (garnis d'anhydride phosphorique) qui, tarés à l'avance, indiquaient la quantité de vapeur d'eau retenue par eux durant le passage du méthane.

Un réfrigérant abaissait la température des gaz à la sortie de l'appareil. Ces derniers se rendaient dans différentes éprouvettes ou dans des gazomètres desquels ils étaient puisés en vue de l'analyse.

Suivant les oxydes, aux différentes températures indiquées, les résultats ont été les suivants.

En présence d'oxyde de calcium :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	0,5	99,3	»	»	0,1
800-900 . .	1,0	98,5	»	»	0,2
900-1000 . .	1,0	98,5	»	»	0,2

En présence d'oxyde de baryum :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	0,5	98,8	»	»	0,4
800-900 . .	1,0	98,5	»	»	0,2
900-1000 . .	1,0	98,5	»	»	0,2

En présence d'oxyde de magnésium :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	0,5	99	»	»	0,3
800-900 . .	1,0	98,7	»	»	0,2
900-1000 . .	1,0	98,4	»	»	0,2

En présence d'oxyde d'aluminium :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	0,5	99,0	»	»	0,2
800-900 . .	1,0	98,5	»	»	0,2
900-1000 . .	1,0	98,5	»	»	0,2

Là encore j'ai opéré avec des débits gazeux différents (20 litres et 10 litres à l'heure) ; les résultats ont été, à peu de choses près, identiques.

Le faible pourcentage de l'hydrogène, formé aux dépens du méthane, montre que seule la chaleur a quelque peu agi. Dans chaque essai, de petites quantités d'hydrocarbures incomplets ont été décelées ; c'est ainsi que, dans le cas de l'oxyde de calcium, j'ai trouvé 0,3 pour 100 de carbures non saturés et 0,5 pour 100 avec l'oxyde de baryum.

II. — ACTION DES HYDRATES MÉTALLIQUES SUR LE MÉTHANE

Cette étude ne pouvait être effectuée que sur les hydrates de calcium et de baryum seulement (ceux de magnésium et d'aluminium sont instables aux hautes températures, celui de calcium même se décompose à température relativement basse).

Avec l'hydrate de baryum :

Les compositions gazeuses ont été les suivantes :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	88,5	»	»	10,9	0,4
800-900 . .	86,8	0,5	»	12,4	0,2
900-1000 . .	87,2	1,3	»	11,2	0,2
1000-1050 . .	87,8	2,2	»	9,9	0,2
1050-1100 . .	90,2	2,4	»	7,1	0,2

Même avec un débit gazeux plus rapide, la plus grande partie du méthane a disparu. L'action de l'hydrate de baryum est énergique, elle détruit rapidement la molécule hydrocarbonée.

Avec l'hydrate de calcium :

En présence de chaux hydratée, la réaction a été bien différente, comme l'indique la moyenne des expériences effectuées avec des débits gazeux différents :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	4,0	94,2	»	1,5	0,2
800-900 . .	11,9	84,7	»	3,1	0,2
900-1000 . .	22,9	73,6	»	3,1	0,3
1000-1050 . .	45,5	51,6	»	2,7	0,2
1050-1100 . .	49,0	48,2	»	2,5	0,2

L'action destructive de l'hydrate de calcium se caractérise nettement à des températures élevées.

Cependant, jusqu'à 800 degrés, 4 centièmes seulement du méthane initial sont détruits; au-dessus, la proportion est plus forte, à 900 degrés les 12 centièmes ont disparu.

La chaux à néanmoins une action destructive beaucoup moins énergique que la baryte, sur le méthane.

Les résultats obtenus à 800 degrés sont, pour nous, le plus intéressants, puisque c'est à cette température que s'effectue la production de l'hydrocarbure dans la réaction type.

Il est évident qu'à mesure que la température s'élève, l'hydrate de calcium, peu stable, se décompose. C'est surtout au mélange oxyde de calcium et vapeur d'eau que j'avais à faire.

Ces dernières observations fournissent, à elles seules, l'explication du phénomène de disparition du méthane aux températures voisines de 850 degrés.

Durant l'action de la vapeur d'eau, sur un mélange de coke et de chaux anhydre, le méthane se produit régulièrement à partir de la température initiale de la réaction. Mais, alors que l'action destructive de l'oxyde de calcium est faible aux points voisins de 800 degrés, la décomposition du méthane augmente avec la température.

III. — ACTION DES OXYDES MÉTALLIQUES EN PRÉSENCE DE LA VAPEUR D'EAU SUR LE MÉTHANE

Les recherches ont été faites en présence de tous les oxydes métalliques qui avaient été déjà examinés précédemment :

Avec l'oxyde de baryum :

Dans ces expériences, c'était surtout à l'hydrate de baryte que j'avais à faire, car l'oxyde, très avide de vapeur d'eau,

s'empare de cette dernière même à température élevée. Aussi était-il peu extraordinaire de constater l'énergique action destructive de ce composé sur le méthane, comme l'indiquent les résultats analytiques ci-dessous :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	88,1	»	»	11,7	0,2
800-900 . .	84,2	1,0	»	14,4	0,3
900-1000 . .	84,3	1,2	»	14,5	0,3
1000-1100 . .	82,0	1,9	»	15,8	0,2

Avec l'oxyde de calcium :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	13,6	81,7	»	4,1	0,4
800-900 . .	24,2	70,1	»	5,7	0,4
900-1000 . .	56,6	37,4	»	5,9	0,3
1000-1100 . .	69,5	26,3	»	4,2	0,3

Avec l'oxyde de magnésium :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	7,8	88,5	»	3,1	0,6
800-900 . .	10,2	85,9	»	3,1	0,5
900-1000 . .	12,2	84,3	»	2,9	0,5

Avec l'oxyde d'aluminium :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	1,5	96,8	»	1,3	0,4
800-900 . .	2,0	95,5	»	2,1	0,3
900-1000 . .	3,5	94,2	»	1,9	0,4

L'action destructive des oxydes métalliques sur le méthane est de moins en moins énergique à mesure qu'on s'éloigne de la classe des alcalino-terreux. Importante avec la baryte, elle diminue beaucoup lorsqu'on arrive à la magnésie et devient très faible dans le cas de l'alumine.

La destruction du méthane par la chaux semble moins énergique dans les expériences précédentes que dans le cas de la réaction type. Ce phénomène s'explique aisément si on remarque que, dans le cas de l'action de la vapeur d'eau sur un mélange de coke et de chaux : 1° le méthane formé se trouve dilué dans la masse gazeuse par l'hydrogène, le gaz carbonique, etc. ; il offre par ce fait même une surface de contact plus considérable ; 2° le carbure prend naissance au sein même de l'oxyde qui, dans ces conditions, a une action plus énergique sur le méthane, qui se présente à l'état naissant en présence d'un grand excès d'oxyde.

J'ai d'ailleurs vérifié ces deux hypothèses.

Pour cela, j'ai préparé le mélange hydrogène-méthane, avec des pourcentages à peu près semblables à ceux du gaz obtenu au départ de la chaux anhydre :

Soit $\frac{4}{5}$ en volume d'hydrogène,

Et $\frac{1}{5}$ en volume de méthane.

Je suis arrivé à obtenir, par tâtonnements successifs, un mélange très voisin de ces chiffres. En effet, l'analyse m'a fourni :

Hydrogène	79,8 o/o
Méthane	19,8 o/o

Ce mélange gazeux a été dirigé, en présence de la vapeur d'eau, sur l'oxyde de calcium aux températures comprises entre 700-750 degrés (c'est la température initiale de la production du méthane dans la réaction type).

En présence de l'oxyde de calcium :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-750 . .	91,4	6,8	»	1,5	0,3
750-800 . .	95,9	1,9	»	1,7	0,3
800-850 . .	97,1	0,5	»	1,8	0,4

En présence de l'oxyde de baryum :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	97,0	»	»	2,4	0,4
800-900 . .	96,4	»	»	3,1	0,4
900-1000 . .	96,1	»	»	3,6	0,3

La chaux a agi d'une manière beaucoup plus énergique dans ce cas que dans les cas précédents.

Ces expériences affirment l'existence des hypothèses formulées précédemment et résolvent une partie du problème que nous nous étions posé.

**IV. — ACTION DES HYDRATES MÉTALLIQUES,
DES OXYDES MÉTALLIQUES
EN PRÉSENCE DE LA VAPEUR D'EAU,
SUR L'OXYDE DE CARBONE**

L'étude de ces différentes actions devait nous renseigner, d'une part, sur une des origines de l'hydrogène, de l'autre, sur la formation de l'anhydride carbonique; gaz qui ont été rencontrés avec des pourcentages élevés dans tous les essais effectués au cours de ce travail.

L'action de l'oxyde de carbone sur les oxydes anhydres a été nulle. Le gaz n'a subi aucune modification durant son passage sur l'oxyde de baryum et l'oxyde de calcium. Les résultats ont été bien différents lorsqu'on a eu substitué les hydrates aux oxydes.

a) Essais en présence des hydrates métalliques.

Les différentes expériences faites ont donné, avec un oxyde de carbone à 99,5 pour 100 :

Avec l'hydrate de calcium :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	3,7	»	92,4	3,7	0,2
800-850 . .	4,1	»	90,9	4,8	0,2
850-900 . .	8,1	»	82,9	8,7	0,3
900-1000 . .	4,3	»	93,3	2,1	0,2

Avec l'hydrate de baryum :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	0,9	»	96,2	2,7	0,2
800-900 . .	1,4	»	95,3	3,1	0,2
900-1000 . .	1,9	»	95,1	2,9	0,2

b) Essais avec les oxydes métalliques en présence de la vapeur d'eau.

Avec l'oxyde de baryum :

Avec un débit gazeux moyen (10 litres à l'heure), j'ai recueilli :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	7,2	»	85,1	7,2	0,3
800-900 . .	9,7	»	80,5	9,3	0,2
900-1000 . .	13,1	»	74,3	12,4	0,2

Avec un débit moins élevé (5 litres à l'heure) :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	9,9	»	81,2	8,6	0,3
800-900 . .	13,3	»	74,4	11,9	0,3
900-1000 . .	15,2	»	71,7	12,6	0,3

Avec l'oxyde de calcium (débit moyen, 10 litres à l'heure) :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	9,5	»	81,7	8,6	0,2
800-900 . .	10,1	»	80,3	9,4	0,2
900-1000 . .	8,7	»	83,3	7,5	0,2

Avec un débit plus faible (5 litres à l'heure) :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	15,2	»	73,4	11,2	0,2
800-900 . .	15,7	»	72,4	11,7	0,2
900-1000 . .	10,2	»	80,0	9,4	0,3

Avec l'oxyde de magnésium (débit, 10 litres à l'heure) :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	13,3	»	73,5	12,9	0,2
800-900 . .	19,5	»	67,2	13,1	0,2
900-1000 . .	19,5	»	67,4	12,9	0,2

Avec l'oxyde d'aluminium (débit, 10 litres à l'heure) :

Températures Degrés	Hydrogène	Méthane	Oxyde de carbone	Acide carbonique	Azote
700-800 . .	8,3	»	90,8	0,1	0,5
800-900 . .	5,3	»	92,8	1,1	0,5
900-1000 . .	6,1	»	92,4	1,3	0,2
1000-1100 . .	7,2	»	91,4	1,2	0,2

L'enseignement acquis au cours de ces recherches fournit, à lui seul, la complète explication des phénomènes chimiques constatés dès le début de ce travail.

Un contact trop prolongé entre les zones chaudes de l'appareil producteur des gaz et les gaz formés doit être évité,

par suite de l'action de pyrogénéation exercée par la haute température régnante, sur l'hydrocarbure.

Les hydrates métalliques ou les oxydes métalliques, en présence de la vapeur d'eau, ont une action destructive violente sur le méthane et l'oxyde de carbone à températures élevées.

Cette action est suffisante pour diminuer le pourcentage initial de l'oxyde de carbone et empêcher en partie, ce dernier gaz de fournir, par sa réduction, un rendement élevé en hydrocarbures.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS

En résumé,

1° J'ai constaté :

a) Que l'action de la vapeur d'eau sur des mélanges de coke et d'oxydes métalliques autres que la chaux fournit un mélange gazeux final riche en hydrogène;

b) Que la réaction d'obtention du méthane avec l'oxyde de calcium, au lieu d'être applicable à tous les oxydes métalliques, est essentiellement particulière à la chaux.

2° J'ai reconnu que la réaction $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}^2$ n'est pas une réaction réversible.

Le phénomène de disparition du méthane, constaté dans les opérations effectuées en présence de l'oxyde de calcium, n'est donc pas dû à un équilibre chimique entre les éléments : méthane et vapeur d'eau, d'une part, oxyde de carbone et hydrogène, de l'autre.

3° J'ai démontré qu'une action destructive très énergique est exercée par les oxydes métalliques en présence de la vapeur d'eau, ou par les hydrates seuls, à des températures élevées, sur les carbures d'hydrogène et l'oxyde de carbone.

a) Que cette action s'exerce avec des intensités différentes,

suivant l'oxyde envisagé; de moins en moins violente à mesure qu'on s'éloigne des oxydes alcalino-terreux;

b) Que, dans le cas d'opérations faites avec la chaux, cette destruction commence à une température supérieure à celle de la production du méthane, expliquant ainsi la formation de cet hydrocarbure à 800 degrés, et sa facile destruction à température plus élevée;

c) Qu'avec les divers oxydes métalliques examinés, l'action destructive, plus intense que dans le cas précédent, commence à une température voisine de la température initiale de la décomposition de la vapeur d'eau par le carbone, empêchant au méthane, quelles que soient les précautions prises, d'apparaître en pourcentages élevés dans la composition gazeuse finale.

Lu et accepté :

LES MEMBRES DU JURY :

LÉO VIGNON. F. COUTURIER.

L. MEUNIER.

Vu :

LE DOYEN,

C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 4 novembre 1912.

LE RECTEUR D'ACADÉMIE :

P. JOUBIN.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER. — Etat actuel des recherches	7
I. Action de la vapeur d'eau sur le carbone. Origines du gaz à l'eau	7
II. Origine de la fabrication industrielle du gaz à l'eau. — Appareils utilisés. — Application du gaz à l'éclairage par l'incandescence.	13
III. Avantages et inconvénients du gaz à l'eau	18
IV. Procédés de préparation de gaz à l'eau non toxiques	20
A. Procédés d'obtention de gaz pauvres en oxyde de carbone	20
B. Procédés de préparation de gaz non toxiques riches en hydrocarbures à pouvoirs caloriques et éclairants élevés	25
CHAPITRE II. — But et plan des recherches	34
CHAPITRE III. — Action de la vapeur d'eau sur un mélange de coke et d'oxydes métalliques divers.	37
Appareils utilisés pour l'étude de la réaction	38
I. Etude de la réaction avec l'oxyde de baryum	40
II. Etude de la réaction avec l'oxyde de strontium.	46
III. Etude de la réaction avec les hydrates alcalins	47
IV. Etude de la réaction avec les composés chaux sodée et chaux potassée.	50
V. Etude de la réaction avec l'oxyde de magnésium	51
VI. Etude de la réaction avec l'oxyde d'aluminium.	52

CHAPITRE IV. — Etude de l'équilibre chimique $\text{CH}^4 + \text{H}^2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}^2$	55
I. Etude de la réaction $\text{CH}^4 + \text{H}^2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}^2$	57
Etude de la réaction avec débits gazeux différents.	58
II. Etude de la réaction $\text{CO} + 3 \text{H}^2 = \text{CH}^4 + \text{H}^2\text{O}$	61
Etude de la réaction avec débits gazeux différents.	63
CHAPITRE V. — Etude de l'action destructive exercée par les hydrates métalliques ou les oxydes métalliques, en présence de la vapeur d'eau, sur les carbures d'hydrogène et l'oxyde de carbone	69
I. Action des oxydes métalliques sur le méthane	70
II. Action des hydrates métalliques sur le méthane.	72
III. Action des oxydes métalliques, en présence de la vapeur d'eau, sur le méthane	73
IV. Action des hydrates métalliques, des oxydes métalliques, en présence de la vapeur d'eau, sur l'oxyde de carbone	76
CHAPITRE VI. — Conclusions.	80

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Obtention des noirs dans la teinture sur pelleteries.